

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年1月11日 (11.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/03232 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01M 14/00, H01L 31/04 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 触媒化成工業株式会社 (CATALYSTS & CHEMICALS INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒210-0913 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04334 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小柳嗣雄 (KOYANAGI, Tsuguo) [JP/JP]. 小松通郎 (KOMATSU, Michio) [JP/JP]; 〒808-0027 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社 若松工場内 Fukuoka (JP).

(22) 国際出願日: 2000年6月30日 (30.06.2000) (74) 代理人: 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語 (76) 指定国(国内): AU, US.

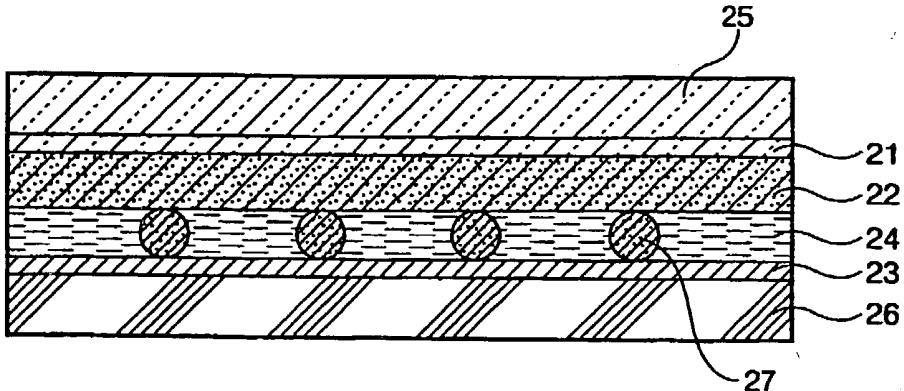
(26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (CH, DE, NL).

(30) 優先権データ:
特願平11/186105 1999年6月30日 (30.06.1999) JP
特願平11/276268 1999年9月29日 (29.09.1999) JP
特願平11/333995 1999年11月25日 (25.11.1999) JP
特願平11/373673 1999年12月28日 (28.12.1999) JP

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CELL

(54) 発明の名称: 光電気セル



WO 01/03232 A1

(57) Abstract: A photovoltaic cell comprising a substrate having an electrode layer (21) on the surface thereof and a semiconductor film (22) to which a photosensitizing material is adsorbed and which is formed on the electrode layer surface, and another substrate having on the surface thereof an electrode layer (23), the both substrates being disposed with an electrolyte layer (24) therebetween, at least one substrate and one electrode layer having a transparency, wherein the cell is provided with any one of the following features 1 to 4, and has excellent characteristics, such as a quick electron mobility, an excellent extended stability of an electrolyte layer, and a high photoelectric conversion efficiency. 1. The electrolyte layer consists of an electrolyte and a liquid crystal. 2. Spacer particles (27) are interposed between the semiconductor film (22) and the electrode layer (21). 3. The spacer particles are buried in the semiconductor film, with part of them exposed from the semiconductor film and in contact with the electrode layer (23). 4. The semiconductor film contains metal oxide semiconductor particles having a specific core-shell structure.

[続葉有]



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明に係る光電気セルは、表面に電極層（21）を有し、かつ該電極層表面に光増感材を吸着した半導体膜（22）が形成されてなる基板と、表面に電極層（23）を有する基板とが、電解質層（24）を介して配置され、少なくとも一方の基板及び電極層が透明性を有する光電気セルにおいて、以下1～4のいずれかの特徴を備えたものであって、電子移動度が早く、電解質層の長期安定性に優れ、高い光電変換効率という優れた特性を有する。

1. 電解質層が、電解質と液晶とからなる。
2. 半導体膜（22）と電極層（21）との間にスペーサ粒子（27）が介在する。
3. スペーサ粒子は、半導体膜に埋設され、かつその一部分は半導体層より露出して、電極層（23）と接触する。
4. 半導体膜が、特定のコアーシェル構造を有する金属酸化物半導体粒子を含んでなる。

明細書

光電気セル

発明の技術分野

本発明は、光電変換効率に優れた光電気セルに関する。

さらに詳しくは、電子移動速度が早く、電解質層の長期安定性に優れ、しかも高い光電変換効率を有する光電気セルに関する。さらに詳しくは、エネルギー変換効率の高い薄型の太陽電池用光電気セルまたは薄型でフレキシブルな太陽電池用光電気セルに関する。

発明の技術的背景

光電変換体は光エネルギーを電気エネルギーとして連続して取り出せる材料であり、電極間の電気化学反応を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する材料である。光電変換材料に光を照射すると、一方の電極側で電子が発生し、対電極に移動し、対電極に移動した電子は、電解質中をイオンとして移動して一方の電極に戻る。このようなエネルギー変換は連続的に行われるため、たとえば、太陽電池などに利用されている。

一般的な太陽電池は、まず透明性導電膜をコートしたガラス板などの支持体上に電極を形成したのち、該電極の表面に光増感材を吸着した半導体膜を形成し、次に、対電極として別の透明性導電膜をコートしたガラス板などの支持体を備え、対電極と半導体膜と間に電解質を封入し、側面を樹脂などでシールして構成されている。

上記半導体膜に太陽光を照射すると、半導体中の光増感材が可視領域の光を吸収して励起する。この励起によって発生する電子は半導体に移動し、ついで、透明導電性ガラス電極に移動し、2つの電極を接続する導線を通って対電極に移動し、対電極に移動した電子は電解質中の酸化還元系を還元する。一方、半導体に電子を移動させた光増感材は、酸化体の状態になっているが、この酸化体は電解質中の酸化還元系によって還元され、元の状態に戻る。このようにして電子が連続的に流れることから、太陽電池として機能する。

上記電極間に封入される電解質は、電解質の種類に応じて溶媒を用いて電解液とし、電気セルの側面を樹脂などでシールしこれに封入して用いられる。

このとき用いられる溶媒としては水、アルコール類、オリゴエーテル類、プロピオンカーボネート等のカーボネート類、磷酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、スルホラン66の硫黄化合物、炭酸エチレン、アセトニトリル等が挙げられる。

しかしながら、このように電解液として用いた場合、長期間の使用中に、溶媒分子の変質、溶媒分子の分解、低沸点溶媒の逃散、電解液（溶媒および／または電解質）のシール部からの漏出などにより光電変換効率などの性能が低下することがある。すなわち長期安定性に劣るという欠点があった。

さらに、電解液に用いられる電解質によっては吸湿作用があり、この水分によって電解質や光増感材が分解され性能が劣化することがあった。

また、現状では必ずしも光電変換効率が充分でなく、用途に制限があり、そのためさらに光の利用率の向上等が望まれている。

発明の目的

本発明は、長期安定性に優れ、光の利用効率が高く、光電変換効率のよい光電気セルの提供を目的としている。

発明の開示

本発明に係る第1の光電気セルは、

表面に電極層(1)を有し、かつ該電極層(1)表面に光増感材を吸着した半導体膜(2)が形成されてなる基板と、

表面に電極層(3)を有する基板とが、

前記電極層(1)および電極層(3)が電解質層(4)を介して配置されてなる光電気セルにおいて、

前記電解質層(4)が電解質と液晶とからなり、

少なくとも一方の基板および電極層が透明性を有していることを特徴としている。

本発明に係る第1の光電気セルは、電解質層に液晶が含まれているので、液晶の光散乱効果により、光の入射角が大きくなっても受光量が大きく低下することなく、安定的に光エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出すことができる。

本発明に係る第2の光電気セルは、

表面に電極層(21)を有し、かつ該電極層(21)表面に光増感材を吸着した半導体膜(22)が形成されてなる基板と、

表面に電極層(23)を有する基板とが、
前記電極層(21)および電極層(23)が対向するように配置してなり、
半導体膜(22)と電極層(23)との間に電解質が封入してなる光電気セルであつて、

半導体膜(22)と電極層(23)との間にスペーサ粒子が介在し、
少なくとも一方の基板および電極層が透明性を有していることを特徴としている。

このような本発明に係る第2の光電気セルでは、半導体膜と対向する電極層との間にスペーサ粒子が介在しているために電極間距離を小さく一定にできるとともに、電解質層を移動する電荷(電子)のエネルギー損失を小さくでき、しかもセル全体が均一な光学特性および電気特性を示すために光電変換効率を向上でき、しかも電解質の使用量を少なくできる。

本発明に係る第3の光電気セルは、

表面に電極層(31)を有し、かつ該電極層(31)表面に光増感材を吸着した半導体膜(32)が形成されてなる基板と、

表面に電極層(33)を有する基板とが、

前記電極層(31)および電極層(33)が対向するように配置されてなり、

半導体膜(32)と電極層(33)との間に電解質が封入されてなる光電気セルにおいて、

半導体膜(32)にスペーサ粒子が埋設され、かつ該スペーサ粒子の少なくとも一部が電極層(33)と接触しうるよう半導体膜(32)より露出されてなることを特徴としている。

本発明に係る第3の光電気セルでは、スペーサ粒子の一部が埋設された半導体膜がスペーサ粒子を介在させて電極層と対向しているために電極間距離を小さく一定にできるとともに、電解質層を移動する電荷（電子）のエネルギー損失が小さく、セル全体が均一な光学特性および電気特性を示すために見かけ上曲線因子（FF）および形状因子が向上し、このため高い光電変換効率を有し、さらにまた、スペーサ粒子が介在しているためにセルに圧力がかからっても半導体膜と対向する電極層が接触することもなく、さらに電解質層を均一にかつ極めて薄くできるため、電解質による光吸収が少なく、また半導体膜の対向電極側からの入射光によってもより有効に起電力を生じ、このため薄型のあるいは薄型でフレキシブルなフィルム太陽電池としても好適に使用できる。

前記第2および3の光電気セルでは、スペーサ粒子は平均粒子径（D）が1～100μmの範囲にある球状粒子が好ましい。

また、スペーサ粒子と接する半導体膜（22）および（32）の表面の荒さ（R_s）および電極層（23）および（33）の接触面の表面荒さ（R_e）がともに5μm以下であり、表面荒さR_sとスペーサ粒子の平均粒子径Dの比R_s/Dおよび表面荒さR_eとスペーサ粒子の平均粒子径Dの比R_e/Dは、ともに0.2以下であることが好ましい。

また、前記半導体膜（2）、（22）、（32）は金属酸化物半導体膜であることが好ましい。

スペーサ粒子は疎水性（撥水性）の表面を有する粒子であり、かつ分散媒が水と相溶性の溶媒であることが好ましい。また、前記半導体膜形成成分が結晶性酸化チタン粒子であることを特徴としている。

る。

本発明に係る第4の光電気セルは、表面に電極層(41)を有し、かつ該電極層(41)表面に光増感材を吸着した金属酸化物半導体膜(42)が形成されてなる基板と、

表面に電極層(43)を有する基板とが、前記金属酸化物半導体膜(42)および電極層(43)が対向するように配置してなり、

金属酸化物半導体膜(42)と電極層(43)との間に電解質層を設けてなる光電気セルにおいて、

(i) 金属酸化物半導体膜(42)が、平均粒子径が5～600nmの範囲にある金属酸化物粒子を含み、かつ

(ii) 該金属酸化物粒子が、コア粒子と、該コア粒子の表面に形成されたシェル部とからなるコア-シェル構造を有し、

(iii) コア粒子の平均粒子径が2～500nmの範囲にあり、シェル部の厚みが1～150nmの範囲にあり、

(iv) コア粒子を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値(E_c)と、シェル部を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値(E_s)とが、

$$E_c < E_s$$

で示す関係を満たすことを特徴としている。

この第4の光電気セルでは、前記シェル部を構成する金属酸化物は、結晶性酸化チタンであることが好ましい。また、結晶性酸化チタンは、ペルオキソチタン酸を加熱・熟成して得られるものが好ましい。さらに前記金属酸化物半導体膜は、金属酸化物粒子とともに、酸化チタンバインダーからなることが好ましい。

本発明に係る光電気セルの半導体膜形成用塗布液は半導体膜形成成分とスペーサ粒子とが分散媒に分散されてなることを特徴としている。バインダー成分としてペルオキソチタン酸を含むことが好ましい。前記スペーサ粒子の平均粒子径は、1～100μmの範囲にあることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は本発明に係る第1の光電気セルの一実施例を示す概略断面図である。

図2は本発明に係る第1の光電気セルの別の一実施例を示す概略断面図である。

図3は導電性突設部形状の一例を示す拡大断面図である。

図4は導電性突設部形状の別の一例を示す拡大断面図である。

図5は本発明に係る第1の光電気セルの別の一実施例を示す概略断面図である。

図6は本発明に係る第2の光電気セルの一実施例を示す概略断面図である。

図7は本発明に係る第3の光電気セルの一実施例を示す概略断面図である。

図8は本発明に係る第3の光電気セルの別の実施例を示す概略断面図である。

図9は本発明に係る第3の光電気セルにおける半導体膜の厚さを示す概略図である。

図10は本発明に係る第4の光電気セルの一実施例を示す概略断

面図である。

図11は本発明に係る第4の光電気セルの別の実施例を示す概略断面図である。

符号の説明

- 1 · · · · · 透明電極層
- 2 · · · · · 金属酸化物半導体膜
- 3 · · · · · 電極層
- 4 · · · · · 電解質
- 5 · · · · · 透明基板
- 6 · · · · · 基板
- 1 1 · · · · · 透明電極層
- 1 2 · · · · · 金属酸化物半導体層
- 1 3 · · · · · 電極層
- 1 4 · · · · · 導電性突設部
- 1 5 · · · · · 電解質
- 1 6 · · · · · 透明基板
- 1 7 · · · · · 基板
- 2 1 · · · · · 透明電極層
- 2 2 · · · · · 金属酸化物半導体膜
- 2 3 · · · · · 電極層
- 2 4 · · · · · 電解質
- 2 5 · · · · · 透明基板
- 2 6 · · · · · 基板

2 7 スペーサ粒子
3 1 透明電極層
3 2 半導体膜
3 3 電極層
3 4 電解質
3 5 および 3 6 基板
3 7 スペーサ粒子
4 1 透明電極層
4 2 光増感材を吸着した半導体膜
4 3 電極層
4 4 電解質
4 5 および 4 6 基板
4 7 スペーサ粒子

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る光電気セルについて具体的に説明する。

第1の光電気セル

本発明に係る第1の光電気セルは、

表面に電極層(1)を有し、かつ該電極層(1)表面に光増感材を吸着した半導体膜(2)が形成されてなる絶縁性基板と、
表面に電極層(3)を有する絶縁基板とが、
表面に電極層(3)を有する基板とが、
前記電極層(1)および電極層(3)が対向するように配置してなり、

金属酸化物半導体膜(2)と電極層(3)との間に電解質層(4)を設けてなる光電気セルにおいて、

前記電解質層(4)が電解質と液晶とからなり、少なくとも一方の基板および電極層が透明性を有していることを特徴としている。

このような光電気セルとして、たとえば、図1に示すものが挙げられる。

図1は、本発明に係る光電気セルの一実施例を示す概略断面図であり、表面に透明電極層1を有し、かつ該透明電極層1表面に光増感材を吸着した半導体膜2が形成されてなる基板5と、

表面に還元触媒能を有する電極層3を有する基板6とが、

前記電極層1および3が対向するように配置され、

さらに半導体膜2と電極層3との間に電解質と液晶が封入されてなる電解質層4が設けられている。

(基板および電極層)

透明基板5としてはガラス基板、P E Tなどの有機ポリマー基板などの透明でかつ絶縁性を有する基板を用いることができる。

また基板6としては、使用に耐えうる強度を有していれば特に制限はなく、ガラス基板、P E Tなどの有機ポリマー基板などの絶縁性基板の他に、チタン、アルミニウム、銅、ニッケルなどの金属からなる導電性基板を使用することができる。

透明基板5表面に形成された透明電極層1としては、酸化錫、Sb、FまたはPがドーピングされた酸化錫、S_nおよび/またはF

がドーピングされた酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、貴金属などの従来公知の電極を使用することができる。

このような透明電極層1は、熱分解法、CVD法などの従来公知の方法により形成することができる。

また、基板6表面に形成された電極層3としては、還元触媒能を有する材料からなるものであれば特に制限されるものではない。具体的には、白金、ロジウム、ルテニウム金属、ルテニウム酸化物等の電極材料が挙げられる。また、これらの電極材料を、酸化錫、Sb、FまたはPがドーピングされた酸化錫、Snおよび/またはFがドーピングされた酸化インジウム、酸化アンチモンなどの導電性材料の表面にメッキあるいは蒸着したものも電極層として使用することができる。さらには、電極層として、カーボン電極など従来公知の電極を用いることができる。

このような電極層3は、基板6上に前記電極材料を直接コーティング、メッキあるいは蒸着させることによって形成することができる。また、導電性材料を熱分解法、CVD法等の従来公知の方法により導電層を形成した後、該導電層上に前記電極材料をメッキあるいは蒸着するなど従来公知の方法により形成することができる。

なお、基板6は、透明基板5と同様に透明なものであってもよく、また電極層3は、透明電極層1と同様に透明電極であってもよい。

透明基板5および透明電極層1の可視光透過率は高い方が好ましく、具体的には50%以上、特に好ましくは90%以上であることが望ましい。可視光透過率が50%未満の場合は光電変換効率が低くなることがある。

これら透明電極層 1 および電極層 3 の抵抗値は、各々 $100\Omega/\square$ 以下であることが好ましい。電極層の抵抗値が $100\Omega/\square$ を超えて高くなると光電変換効率が低くなることがある。

なお、前記した透明電極層 1 の表面には、図 2 に示されるような導電性突設部が形成されていてもよい。このような導電性突設部が設けられている場合、半導体層が導電性突設部を覆うように形成される。図 2 は、本発明に係るの第 1 の光電気セルの別の一実施例を示す概略断面図であり、透明基板 16 表面に透明電極層 11 を有し、かつ該透明電極層 11 表面に突出する導電性突設部 14 を有し、光増感材を吸着した半導体層 12 が導電性突設部 14 を覆うように形成されてなる透明基板と、基板 17 表面に電極層 13 を有する基板とが、電極層 11 および 13 とを対向するように配置され、さらに半導体層 12 と電極層 13 の間に電解質 15 が封入されている。

導電性突設部の形状としては、図 2 に示されるような直方体形状に限られるものではなく、網目状、帯状などであってもよい。導電性突設部は、図 2 に示されるように透明電極層 11 表面に形成されていてもよいが、対極の電極層 13 表面に形成されていてもよい。このような導電性突設部は、前記電極層 13 および透明電極層 11 を形成する際に使用される従来公知の導電材料を使用することができる。また、透明電極層 11 表面に導電性突設部を形成する場合、導電性突設部は、透明な導電材料から形成されることが望ましい。なお、導電性突設部は、導電性突設部が形成される透明電極層 11 または電極層 13 と同じ導電材料から形成されても、異なる導電材料から形成されてもよい。

電極層上に形成された導電性突設部は、電極層と電気的に導通している。このような導電性突設部の形成方法は特に限定されるものではなく、たとえば基板上に電極膜を熱分解法、CVD法、蒸着法などによって形成した後、膜表面にレジストを塗工し、導電性突設部のパターニングをしてレジストをエッチングする方法が挙げられる。また、CVD法、蒸着法などによって透明電極層11または電極層13を形成した後、上記導電材料からなる導電性粒子を含む塗布液を塗布し、導電性粒子層を形成することによって、導電性突設部を形成してもよい。このようにして突設部を形成すると、図3に示されるような網目状のものを形成することができる。また、導電材料からなる導電性粒子を含む塗布液を塗布して、最密充填となるように導電性粒子層を形成した後、層表面にレジストを塗工し、導電性突設部のパターニングをしてレジストをエッチングすることによって導電性突設部を形成することもできる。このようにして導電性突設部を形成すると、図4のような直方体状の突設部を形成することができる。

このように電極層表面に導電性突設部が設けられていると、発生した電子が迅速に電極に移動できる。また電子が光増感材と再結合することを抑制できる。このため、光電気セルの光電変換効率を向上させることができる。

導電性突設部が設けられている場合、導電性突設部と隣接する突設部とが、半導体層の平均厚さの2倍以上離れて、位置することが好ましい。また、導電性突設部の高さは、導電性突設部を含めた半導体層の厚さの20%~98%の範囲にあることが望ましい。この

ような範囲にあると半導体層中の電子が光増感材と再結合することなく電極層へ速やかに移動するため、光電気セルの光電変換効率が高くなる。20%未満では電極への電子移動速度の向上効果が不充分であり、98%を超えると電解質と導通することがある。

(半導体膜)

半導体膜2は、前記透明基板5上に形成された透明電極層1上に形成されている。なお、半導体膜2は、いずれかの電極層上に形成されればよく、基板6上に形成された電極層3上に半導体膜が形成されていてもよい。

この半導体膜2の膜厚は、0.1~50μmの範囲にあることが好ましい。

この半導体膜2の細孔容積は、0.05~0.8ml/g、好ましくは0.1~0.6ml/gの範囲にあることが好ましい。細孔容積が0.05ml/gより小さいと、光増感材吸着量が低くなることがあり、また0.8ml/gを超えて高いと膜内の電子移動性が低下して光電変換効率が低下することがある。

また半導体膜の平均細孔径は、2~250nm、好ましくは5~100nmの範囲にあることが好ましい。平均細孔径が2nm未満であると、光増感材の吸着量が低下することがあり、250nmを超えて高いと電子移動性が低下し光電変換効率が低下することがある。

また、図2に示されるように電極層13表面に導電性突設部14が形成されている場合、図2のように、半導体層12は、導電性突

設部 14 を埋設するように形成されていても、また図 5 に示されるように電極層 13 と導電性突設部 14 とからなる形状に沿うように形成されていてもよい。特に、図 5 に示されるように半導体層 12 が、電極層 13 と導電性突設部 14 とからなる形状に沿うように形成されていることが望ましい。図 5 の参照数字は、図 2 と同一である。

なお、導電性突設部が透明電極層の表面に設けられている場合であっても、同様に透明電極層と導電性突設部とからなる形状に沿うように、半導体層が形成されていることが望ましい。

電極層と導電性突設部とからなる形状に沿うように、半導体層 12 が形成されていると、半導体層と電解質との接触面積が増大するとともに、半導体層への受光量の増加したり、光増感材吸着量が増加したりして光電変換効率が向上する。

半導体膜としては、無機半導体材料から形成された無機半導体膜、有機半導体材料から形成された有機半導体膜、有機無機ハイブリッド半導体膜などを用いることができる。

有機半導体材料としては、フタロシアニン、フタロシアニン-ビスナフトハロシアニン、ポリフェノール、ポリアントラセン、ポリシラン、ポリピロールなど従来公知の化合物を挙げることができる。

無機半導体材料としては、酸化チタン、酸化ランタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオビウム、酸化タンクスステン、酸化ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウムなどの半導体としての性質を有する金属化合物、または 2 種以上の混合物あるいは複合酸化物を挙げることができる。

本発明では半導体膜として、金属酸化物半導体膜を用いることが好ましい。金属酸化物半導体膜は多孔膜化が可能であり、このため光増感材の吸着量を高くすることができる。

本発明における金属酸化物半導体膜には、金属酸化物が微粒子として含まれている。

これらの金属酸化物微粒子は、公知の方法によって製造することができる。上記チタン、ランタン、ジルコニウム、ニオビウム、タンクステン、ストロンチウム、亜鉛、スズ、インジウムなどの無機化合物塩あるいは有機金属化合物を用い、たとえばソル・ゲル法によって得られる含水金属酸化物のゲルまたはソルに、必要に応じて酸またはアルカリを添加したのち、加熱・熟成するなどの従来公知の方法で製造することができる。

金属酸化物粒子の平均粒子径は、5～600 nm、好ましくは10～300 nmの範囲にあることが望ましい。金属酸化物粒子の平均粒子径が5 nm未満であると、形成された金属酸化物半導体膜にクラックが発生しやすく、このため、膜形成を複数回行わないと、後述する膜厚を有するクラックのない厚膜を形成することが困難になることがある、さらに金属酸化物半導体膜の細孔径、細孔容積が低下し光増感材の吸着量が低下することもある。また、金属酸化物粒子の平均粒子径が600 nmを超えて大きい場合には、金属酸化物半導体膜の強度が不充分となることがある。

このような金属酸化物半導体膜を構成する金属酸化物粒子は、従来公知の方法によって製造することができる。たとえば、上記金属の無機化合物塩あるいは有機金属化合物を用い、ソル・ゲル法によ

って水和金属酸化物のゲルまたはゾルを作製し、必要に応じて酸またはアルカリを添加したのち、ゾルまたはゲルを加熱・熟成するなどの従来公知の方法で製造することができる。

前記金属酸化物粒子は、球状粒子であることが好ましい。粒子を構成する金属酸化物としては、アナタース型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、ルチル型酸化チタンの1種または2種以上からなる結晶性酸化チタンが好ましい。結晶性酸化チタンはバンドギャップが高く、かつ誘電率が高く、他の金属酸化物粒子に比較して光増感材の吸着量が高く、さらに安定性、安全性に優れ、膜形成が容易であるなど、優れた特性がある。

このような結晶性酸化チタン粒子の結晶子径は、1～50nm、好ましくは5～30nmの範囲にあることが望ましい。なお結晶性酸化チタン粒子の結晶子径は、X線回折により各結晶形における結晶面のピークの半値幅を測定し、Debye-Scherrerの式により計算によって求めることができる。また、電界放射型透過型電子顕微鏡写真（FE-TEM）の観察によっても求めることができる。

この結晶性酸化チタン粒子の結晶子径が1nm未満の場合には粒子内の電子移動性が低下し、50nmを超えて大きい場合は光増感材の吸着量が低下し、光電変換効率が低下することがある。

このような結晶性酸化チタン粒子は、ゾル・ゲル法などで得られた含水チタン酸ゲルまたはゾルに、必要に応じて酸またはアルカリを添加したのち、加熱・熟成するなどの方法で得ることができる。

また、結晶性酸化チタン粒子は、水和酸化チタンゲルまたはゾルに、過酸化水素を添加して水和酸化チタンを溶解してペルオキソチ

タン酸とした後、該ペルオキソチタン酸にアルカリ、好ましくはアンモニアおよび／または有機塩基を添加してアルカリ性にし、80～350℃の温度範囲で加熱・熟成することによって得ることもできる。また、得られた結晶性酸化チタン粒子を種粒子としてペルオキソチタン酸に添加した後、前記工程を繰り返してもよい。さらに、必要に応じて350℃以上の高温で焼成することもできる。

なお、「ペルオキソチタン酸」とは過酸化水和チタンのことをいい、過酸化水和チタンは可視光領域に吸収を有しており、チタン化合物の水溶液、または水和酸化チタンのゾルまたはゲルに過酸化水素を加え、加熱することによって調製される。水和酸化チタンのゾルまたはゲルは、チタン化合物の水溶液に酸またはアルカリを加えて加水分解し、必要に応じて洗浄、加熱、熟成することによって得られる。使用されるチタン化合物としては特に制限はないが、ハロゲン化チタン、硫酸チタニル等のチタン塩、テトラアルコキシチタン等のチタンアルコキシド、水素化チタン等のチタン化合物を用いることができる。

本発明では、特に、結晶性酸化チタン粒子として、ペルオキソチタン酸にアルカリを添加し、加熱・熟成したものが好ましく使用される。

このような結晶性酸化チタン粒子は、平均粒子径が1～600nmの範囲にあるコロイド粒子が好ましい。なお、結晶性酸化チタン粒子の粒子径は、レーザードップラー式粒子径測定機（日機装（株）製：マイクロトラック）によって測定することができる。結晶性酸化チタン粒子の平均粒子径が1nm未満であると、形成された金属

酸化物半導体膜にクラックが発生しやすく、少ない回数で後述する膜厚を有するクラックのない厚膜を形成することが困難になることがあります、さらに金属酸化物半導体膜の細孔径、細孔容積が低下し光増感材の吸着量が低下することもある。また、結晶性酸化チタン粒子の平均粒子径が 600 nm を超えて大きい場合には、金属酸化物半導体膜の強度が不充分となることがある。

また、金属酸化物粒子としては、コア粒子と、該コア粒子の表面にシェル部が形成されたコア-シェル構造を有する粒子を用いることもできる。

本発明で使用されるコア-シェル構造を有する金属酸化物粒子では、コア粒子を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値(E_c)と、シェル部を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値(E_s)とが、

$$E_c < E_s$$

で示される関係を満たしていることが望ましい。

コア粒子を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値(E_c)と、シェル部を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値(E_s)とが、上記のような関係にあると、このような金属酸化物粒子からなる半導体膜が形成された光電気セルの光電変換効率が向上する。

本発明で使用されるコア粒子およびシェル部を構成する金属酸化物の特に好ましい組合せとしては、コア粒子が、F ドープ酸化スズ、Sn ドープ酸化インジウム、酸化インジウム、低次酸化チタン (Ti_2O_3)、Al ドープ酸化亜鉛などから構成され、前記シェル部に用いる金属酸化物としては、アナタース (アナターゼ) 型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、ルチル型酸化チタンなどの結晶性

酸化チタンから構成されたものが好ましい。

シェル部がこのような結晶性酸化チタンから構成されていると、バンドギャップが高く、かつ誘電率が高く、他の金属酸化物に比較して光増感材の吸着量が高く、さらに安定性、安全性に優れ、膜形成が容易であるなど、優れた特性がある。

コア粒子の平均粒子径は、2～500 nm好ましくは4～250 nmの範囲にあることが好ましい。また、金属酸化物粒子を構成するシェル部の厚みは、金属酸化物粒子の大きさにもよるが、1～150 nm、好ましくは2～100 nmの範囲にあることが望ましい。

前記金属酸化物半導体膜2は、前記金属酸化物粒子とともにバインダーを含んでいることが好ましい。

このようなバインダーとしては、ゾル・ゲル法などで得られた水和酸化チタンゲルまたはゾルから得られる酸化チタンバインダー、水和酸化チタンゲルまたはゾルに過酸化水素を加えて水和酸化チタンを溶解したペルオキソチタン酸の分解物からなる酸化チタンバインダーなどが挙げられる。これらのうち、ペルオキソチタン酸の分解物からなる酸化チタンバインダーが好適である。

このようなバインダーが含まれていると、金属酸化物（結晶性酸化チタン）粒子を含む緻密かつ均一な半導体膜が得られる。この金属酸化物半導体膜は電極との密着性を高い。さらに、このようなチタン酸化物からなるバインダーを使用すると、金属酸化物粒子同士の接触が点接触から面接触となり、電子移動性を向上させることが可能となり、また、光増感材の吸着量を増大させることができる。

金属酸化物半導体膜2中のバインダーと金属酸化物粒子の比率は、

酸化物換算の重量比(バインダー／金属酸化物粒子)で0.05～0.50、好ましくは0.1～0.3の範囲にあることが望ましい。重量比が0.05未満では、可視光領域の光の吸収が不充分であり、さらに光増感材の吸着量の増加しない場合がある。重量比が0.50を超えて高い場合は多孔質な金属酸化物半導体膜が得られない場合があり、さらに光増感材の吸着量を多くできないことがある。

金属酸化物半導体膜2は、細孔容積が0.05～0.8ml/g、好ましくは0.1～0.7ml/gにあることが望ましい。また、金属酸化物半導体膜2は、平均細孔径が2～250nm、好ましくは5～50nmの範囲にあることが望ましい。細孔容積が0.05ml/gより小さい場合は光増感材の吸着量が低くなり、また0.8ml/gを超えて高い場合には膜内の電子移動性が低下して光電変換効率を低下させることがある。また平均細孔径が2nm未満の場合は光増感材の吸着量が低下し、250nmを超えて高い場合は電子移動性が低下し光電変換効率が低下することもある。

このような金属酸化物半導体膜は、前記金属酸化物粒子と分散媒と、必要に応じてバインダー成分の前駆体からなる金属酸化物半導体膜形成用塗布液を、電極層表面に塗布することによって、形成することができる。

使用される金属酸化物半導体膜形成用塗布液中に金属酸化物バインダー成分の前駆体が含まれている場合、金属酸化物粒子との比率は、金属酸化物バインダー成分の前駆体を酸化物 $MO_x(1)$ で表し、金属酸化物粒子を $MO_x(2)$ で表したときの重量比($MO_x(1)/MO_x(2)$)は、0.03～0.50、好ましくは0.10～0.30の範囲

にあることが望ましい。重量比が 0.03 未満では、半導体膜の強度や導電性が不充分となることがあり、さらに光増感材の吸着量が増加しない場合がある。重量比が 0.50 を超えて高い場合は多孔性の半導体膜が得られない場合があり、さらに電子移動性が向上しないことがある。

このような金属酸化物バインダー成分の前駆体および金属酸化物粒子は、金属酸化物半導体膜形成用塗布液中に、酸化物換算 ($MO_x(1) + MO_x(2)$) として 1 ~ 30 重量%、好ましくは 2 ~ 20 重量% の濃度で含まれていることが望ましい。

分散媒としては、金属酸化物バインダー成分の前駆体および金属酸化物粒子が分散でき、かつ塗布後の乾燥などの操作で除去できるものであれば特に制限はなく使用することができるが、特にアルコール類が好ましい。

さらにまた、本発明に係る金属酸化物半導体膜形成用塗布液には、必要に応じて膜形成助剤が含まれていてもよい。膜形成助剤としてはポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

このような膜形成助剤が塗布液中に含まれていると、塗布液の粘度が高くなり、均一な膜厚を有する塗膜が得られ、さらに塗膜内で金属酸化物粒子が緻密に充填して、嵩密度が高くなり、電極との密着性の高い金属酸化物半導体膜を得ることができる。

塗布液は最終的に形成される金属酸化物半導体膜の膜厚が 0.1 ~ 50 μm の範囲となるように塗布されることが好ましい。このよ

うな塗布液の塗布方法としては、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーティング法、フレキソ印刷、スクリーン印刷など従来公知の方法を採用することができる。

塗膜の乾燥温度は分散媒を除去できる温度であればよい。

さらに必要に応じて塗膜に紫外線を照射して、バインダー成分の前駆体を分解して、塗膜の硬化をさらに進めてもよい。また、塗布液中に膜成形助剤が含まれている場合には、塗膜硬化後、加熱処理して膜成形助剤を分解してもよい。

塗膜を硬化させた後に、O₂、N₂、H₂、ネオン、アルゴン、クリプトンなど周期律表第0族の不活性ガスから選択される少なくとも1種のガスのイオンを照射して、アニーリングしてもよい。

イオン照射方法は、特に制限されるものではなく、I C、L S Iを製造する際にシリコンウェハーへホウ素やリンを一定量、一定深さに注入する方法等として公知の方法を採用することができる。アニーリングは、200～500℃、好ましくは250～400℃の温度で、10分～20時間加熱することによって行われる。

イオン照射によって、金属酸化物粒子表面に欠陥が多く生成し、アニーリング後の金属酸化物粒子の結晶性が高くなるとともに粒子同士の接合が促進される。このため光増感材との結合力が高まるとともに吸着量が増加し、さらに粒子の接合の促進により電子移動性が向上することによって光電変換効率が向上する。

(スペーサ粒子)

本発明に係る光電気セルは、必要に応じて、後述する図6のよう

に金属酸化物半導体膜と電極層との間に、スペーサ粒子を介在させてもよい。図6は、本発明に係る第2の光電気セルの一実施例を示す概略断面図であり、詳しくは後述する。また、図7に示されるように半導体膜にスペーサ粒子が埋設され、かつ該スペーサ粒子の少なくとも一部が電極層3と接触するように半導体膜2より露出していたものであっても、図8に示されるように、スペーサ粒子は半導体膜3より浮遊した状態で半導体膜に埋設されていてもよい。図7および図8は、本発明に係る第3の光電気セルの一実施例を示す概略断面図であり、詳しくは後述する。

なお、電極層表面に金属酸化物半導体膜が形成されている場合は、対向する透明電極層と金属半導体膜との間にスペーサ粒子を介在されればよい。

このとき、スペーサ粒子としては金属酸化物半導体膜と電極層を損傷する事なくまた互いに接触する事がないようにできれば特に制限はなく、球状スペーサ粒子、棒状スペーサ粒子等が使用でき、樹脂（プラスチック）、有機無機複合体、金属酸化物あるいはセラミックス等からなる従来公知の絶縁性粒子を用いることができる。スペーサ粒子7を介在させると、特に金属酸化物半導体膜2と電極層3の間隔が約1～50μmと小さな範囲にある光電気セルを好適に得ることができる。

樹脂製のスペーサ粒子としては、特公平7-95165号公報等に開示された樹脂粒子などが挙げられる。

有機無機複合体のスペーサ粒子としては、特開平7-140472号公報、特公平8-25739号公報などに開示された金属アル

コキシドを加水分解して得られる粒子は好適に用いることができる。

金属酸化物あるいはセラミックス製のスペーサ粒子としては、特開平3-218915号公報、特公平7-64548号公報等に開示された真球状の粒子は好適に用いることができる。

さらに、前記した各粒子の表面に合成樹脂を融着した粒子も好適に用いることができる。このような粒子としては、たとえば特開昭63-94224号公報に開示された樹脂被覆粒子は好適に用いることができる。特に接着性の樹脂を被覆した粒子は金属酸化物半導体膜および／または電極層と接着することにより固定され移動することなく有効に均一なギャップ調整あるいは応力吸収効果を発揮することができる。

このようなスペーサ粒子として具体的には、後述する第2および第3の光電気セルにて使用するものと同様のものが使用される。

(光増感材)

本発明では、半導体膜2には光増感材が吸着されている。

光増感材としては、可視光領域および／または赤外光領域の光を吸収して励起するものであれば特に制限はなく、たとえば有機色素、金属錯体などを用いることができる。

有機色素としては、分子中にカルボキシル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシアルキル基等の官能基を有する従来公知の有機色素が使用できる。具体的には、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メタロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素およびウラニン、エオシン、ローズベン

ガル、ローダミンB、ジブロムフルオレセイン等のキサンテン系色素等が挙げられる。これらの有機色素は半導体膜への吸着速度が早いという特性を有している。

また、金属錯体としては、特開平1-220380号公報、特表平5-504023号公報などに記載された銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル、ヘミン、ルテニウム-トリス(2,2'-ビスピリジル-4,4'-ジカルボキシラート)、シス-(SCN⁻)-ビス(2,2'-ビスピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム、ルテニウム-シス-ジアクア-ビス(2,2'-ビスピリジル-4,4'-ジカルボキシラート)などのルテニウム-シス-ジアクア-ビスピリジル錯体、亜鉛-テトラ(4-カルボキシフェニル)ポルフィンなどのポルフィリン、鉄-ヘキサシアニド錯体等のルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛などの錯体を挙げることができる。これらの金属錯体は、分光増感の効果や耐久性に優れている。

上記の光増感材としての有機色素または金属錯体は単独で用いてもよく、有機色素または金属錯体の2種以上を混合して用いてもよく、さらに有機色素と金属錯体とを併用してもよい。

このような光増感材の吸着方法としては、特に制限はなく、具体的には光増感材を溶媒に溶解した溶液を、ディッピング法、スピナ一法、スプレー法等の方法により金属酸化物半導体膜に吸収させ、ついで乾燥する等の一般的な方法が採用できる。さらに必要に応じて前記吸着操作を繰り返してもよい。また、光増感材溶液を加熱しながら循環させて基板と接触させて光増感材を半導体膜に吸着させることもできる。

光増感材を溶解させる溶媒としては、光増感材を溶解するものであればよく、具体的には、水、アルコール類、トルエン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、エチルセルソルブ、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を用いることができる。

半導体膜に吸着させる光増感材の量は、半導体膜の単位面積 1 c m²あたり 50 μ g 以上であることが好ましい。光増感材の量が 50 μ g 未満の場合、光電変換効率が不充分となることがある。

(電解質層)

本発明に係る光電気セルは、半導体膜 2 と透明電極層 3 (透明電極層表面に半導体膜が形成されている場合は、半導体膜と電極層)とを対向して配置し、側面を樹脂などでシールし、電極間に電解質と液晶からなる電解質層 4 を封入して形成される。

電解質としては、電気化学的に活性な塩とともに酸化還元系を形成する少なくとも 1 種の化合物との混合物が使用される。

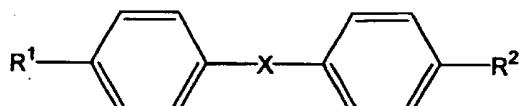
電気化学的に活性な塩としては、テトラプロピルアンモニウムアイオダイドなどの 4 級アンモニウム塩が挙げられる。

酸化還元系を形成する化合物としては、キノン、ヒドロキノン、ヨウ素 (I⁺ / I⁻)、沃化カリウム、臭素 (Br⁺ / Br⁻)、臭化カリウムなどが挙げられる。

また本発明では、電解質とともに液晶が使用される。

液晶としては、半導体膜に吸着した光増感材が脱着して溶解することのない程度に光増感材の溶解度の低いものであれば特に制限はなく、従来公知の液晶を用いることができる。

このような液晶としては、温度転移型液晶として従来公知のスマクティック液晶、ネマティック液晶、コレステリック液晶などを用いることができ、たとえば下記構造式(1)で表される群から選ばれる1種または2種以上の液晶化合物を使用することができる。



…(1)

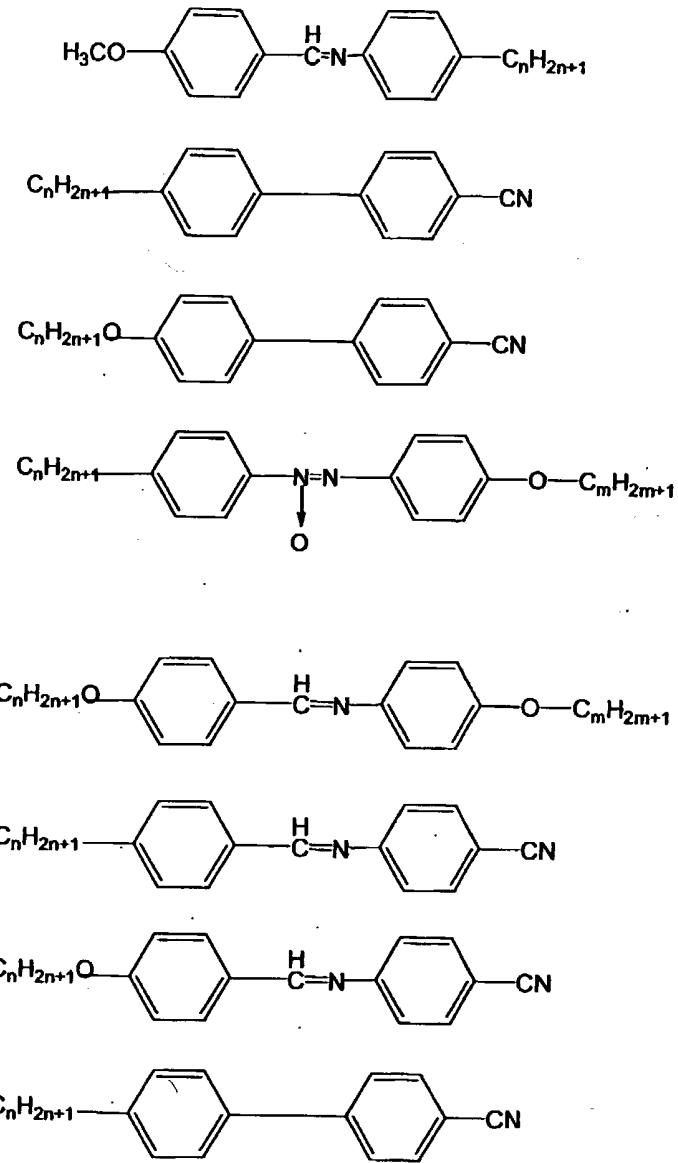
(上記式中、Xはフェニル基同士が直接結合したものであるか、あるいはエチレン基、アセチレン基(-C≡C-)、アゾ基(-N=N-)、アゾキシ基(-N=N-)、
 \downarrow
 エステル基(-COO-)、シップ塩基(-CH=N-)を示す。)

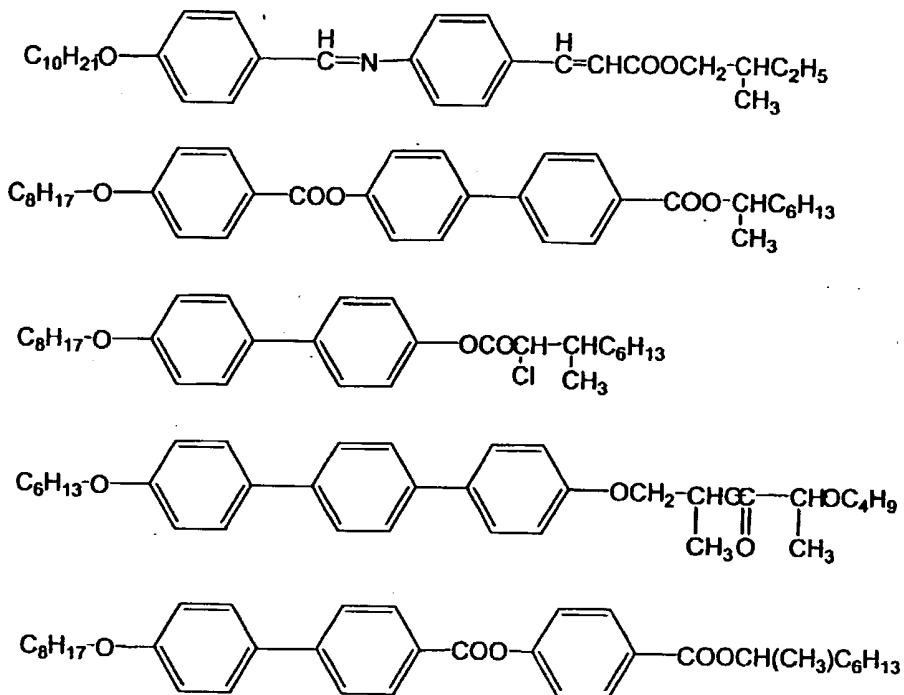
また、R¹およびR²は互いに同一であっても、異なっていてもよく、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシアリル基、カルボン酸エステル基、シアノ基、ニトロ基を示す。

上記式(1)において、ベンゼン環に結合した原子は、水素原子であってもフッ素原子であってもよく、またアルキル基、アルコキシ基、カルボン酸エステル基を構成する水素原子はフッ素原子であってもよい。

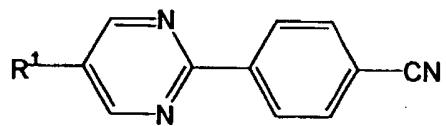
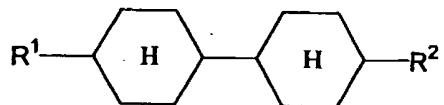
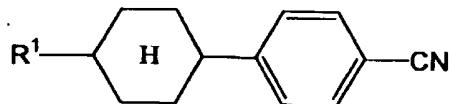
また、nは1以上の整数である。

このような液晶化合物として、以下の化合物が例示される。



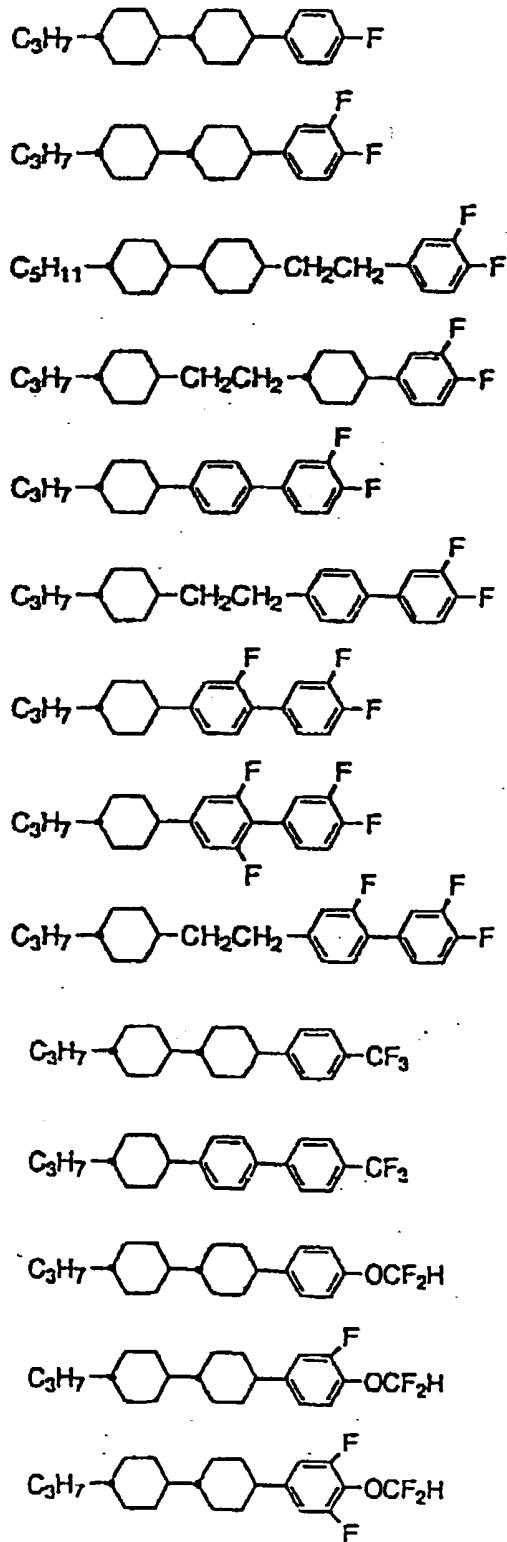


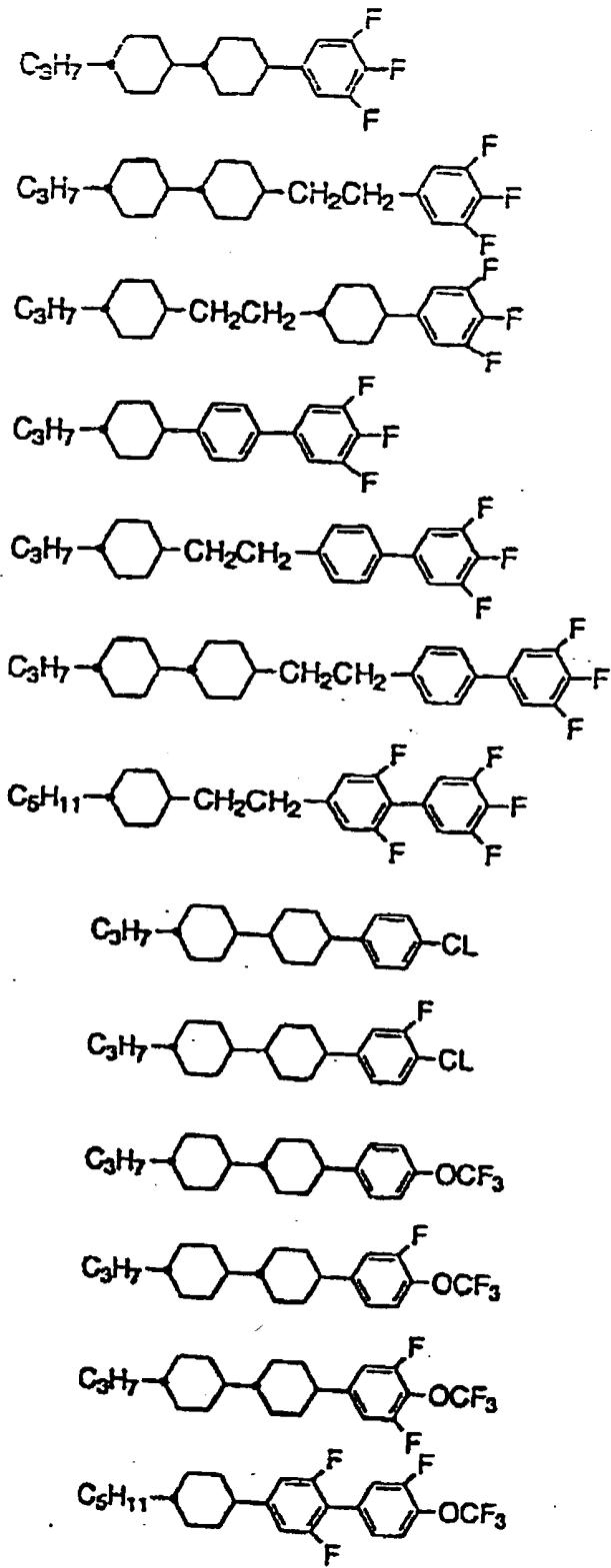
また上記以外に、以下に示される液晶化合物を使用することもできる。

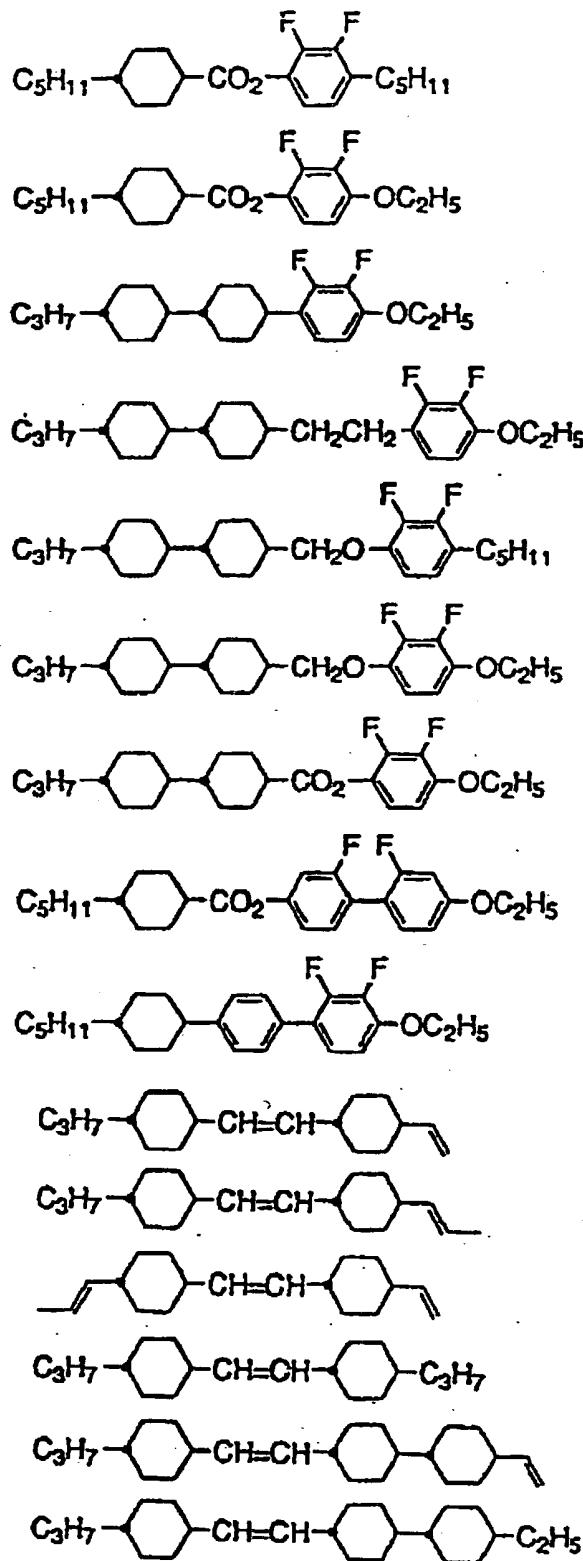


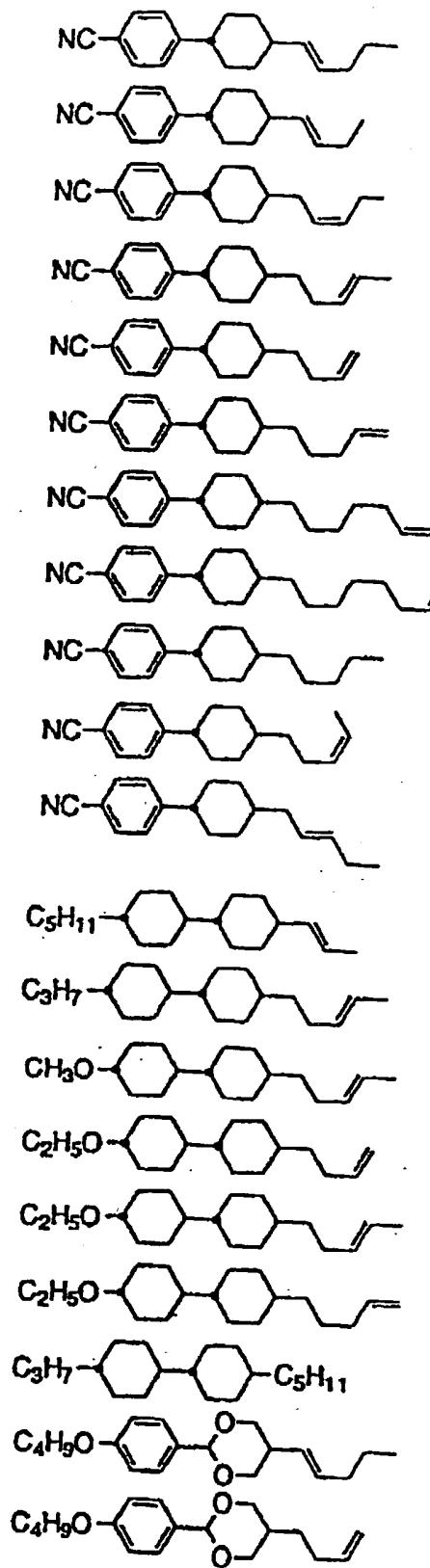
R¹およびR²は、上記式(1)表される液晶化合物と同一である。

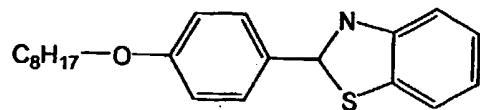
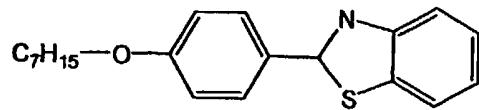
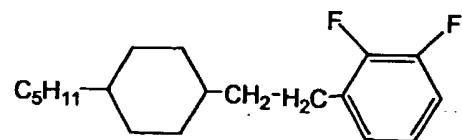
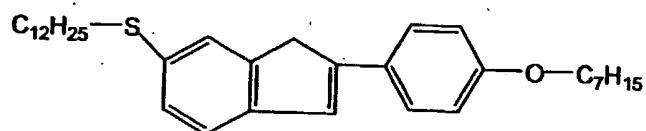
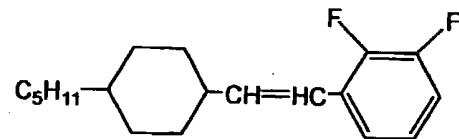
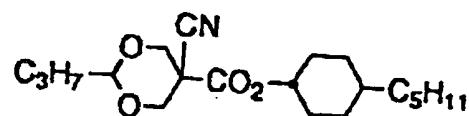
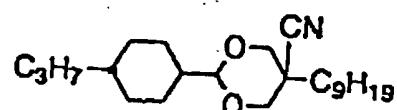
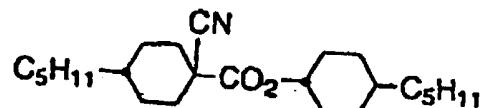
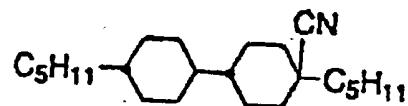
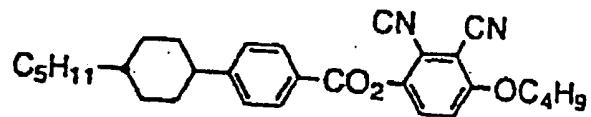
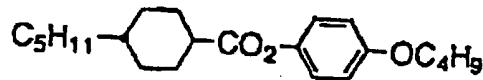
さらにまた、以下に示される液晶化合物を使用することもできる。











以上のような液晶化合物は、2種以上混合して使用してもよい。

さらに、濃度転移型液晶、高分子液晶、高分子分散液晶、円盤状液晶などを用いることができる。なかでも、前記フッ素原子を含む液晶化合物を用いると、疎水性が高く長期安定性に優れている。

また、液晶とともに溶媒が含まれていてもよい。溶媒としては金属酸化物半導体膜に吸着した光増感材が脱着して溶解することのない程度に光増感材の溶解度の低いものが望ましい。溶媒として、具体的には水、アルコール類、オリゴエーテル類、プロピオンカーボネート等のカーボネート類、磷酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、スルホラン66の硫黄化合物、炭酸エチレン、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

このような電解質層における電気化学的に活性な塩の濃度は、特に制限されるものではなく、通常、液晶化合物（溶媒が含まれる場合、液晶化合物と溶媒との合計）1リットルに対して、0.01～5モル／リットル、好ましくは0.1～2モル／リットルの範囲にあることが望ましい。なお、電気化学的に活性な塩の濃度が0.01モル／リットル未満では、濃度が低すぎるため、光増感材または電極との電子の授受能が低下して、光電変換効率が低下することがある。また、濃度が5モル／リットルを越えると、電気化学的に活性な塩が、液晶化合物および溶媒に溶解しないことがある。

また酸化還元系を形成する化合物の濃度は、特に制限されるものではなく、通常、液晶化合物（溶媒が含まれる場合、液晶化合物と溶媒との合計）1リットルに対して、0.01～5モル／リットル、

好ましくは0.1～2モル／リットルの範囲にあることが望ましい。なお、酸化還元系を形成する化合物の濃度が0.01モル／リットル未満では、濃度が低すぎるため、光増感材または電極との電子の授受能が低下して、光電変換効率が低下することがある。また、濃度が5モル／リットルを越えても、電子の授受能がさらに高くなることがなく、したがって光電変換効率が向上することもない。さらに濃度が5モル／リットルを越えると、長期安定性が低下することもある。

電解質中における酸化還元系を形成する化合物と電気化学的に活性な塩とのモル比（酸化還元系を形成する化合物／電気化学的に活性な塩）は、1／20～3／10の範囲にあることが好ましい。

溶媒が含まれている場合、溶媒の容積（ V_s ）と液晶の容積（ V_{Lc} ）との容積（ V_s/V_{Lc} ）比は、1.0以下、好ましく0.75以下の範囲であることが望ましい。容積比が1.0を越えると液晶の割合が少ないために、前述した光散乱効果による光エネルギー利用率の効果が不充分となり、また長期安定性が向上しないことがある。

本発明に係る光電気セルは、表面に電極層1を有し、かつ該電極層1表面に光増感材を吸着した半導体膜2が形成された基板5と、表面に還元触媒能を有する電極層3を有する基板6とを、前記金属酸化物半導体膜2および電極層3が対向するように配置して、側面を樹脂にてシールし、金属酸化物半導体膜2と透明電極層4ととの間に電解質、液晶、および必要に応じて溶媒を封入し、さらに電極間をリード線で接続することによって作製される。

以上のような本発明に係る光電気セルは、電解質層に液晶が含ま

れているので、液晶の光散乱効果により、光の入射角が大きくなつても受光量が大きく低下する事がなく、安定的に光エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出すことができる。また、入射光のうち光増感材の励起に関与せずに半導体膜によって反射された光が、液晶の光散乱効果により再度半導体膜中の光増感材に照射されて電気エネルギーに変換されるため、光エネルギーの変換効率を高めることができる。さらにまた、液晶として疎水性を有する液晶を用いると、吸湿性を有する電解質のみを用いた場合に比較して吸湿作用が低下するため、吸湿による電解質や光増感材、あるいは溶媒の分解による劣化抑制され、この結果、長期安定性が向上する効果が得られる。

第2の光電気セル

本発明に係る第2の光電気セルは、

表面に電極層(21)を有し、かつ該電極層(21)表面に光増感材を吸着した半導体膜(22)が形成されてなる基板と、

表面に電極層(23)を有する基板とが、

前記電極層(21)および電極層(23)が対向するように配置してなり、半導体膜(22)と電極層(23)との間に電解質が封入してなる光電気セルであつて、半導体膜(22)と電極層(23)との間にスペーサ粒子が介在し、しかも少なくとも一方の基板および電極層が透明性を有することを特徴としている。

このような第2の光電気セルとして、たとえば、図6に示すものが挙げられる。

図6は、本発明に係る第2の光電気セルの一実施例を示す概略断面図であり、表面に透明電極層21を有し、かつ該透明電極層21表面に光増感材を吸着した半導体膜22が形成されてなる基板25と、

表面に還元触媒能を有する電極層23を有する基板26とが、

前記電極層21および23が対向するように配置され、

さらに半導体膜22と透明電極層23との間にスペーサ粒子27を介在させるとともに電解質が封入されてなる電解質層24が設けられている。

(基板)

透明基板25としては、前記第1の光電気セルにて例示したような、ガラス基板、P E Tなどの有機ポリマー基板などの透明でかつ絶縁性を有する基板を用いることができる。

また、基板26としては、使用に耐える強度を有していれば特に制限はなく、ガラス基板、P E T等の有機ポリマー基板などの絶縁性基板の他に、金属チタン、金属アルミニウム、金属銅、金属ニッケルなどの導電性基板を使用することができる。

なお、基板26は、透明基板25と同様に透明なものであってもよい。

本発明では、半導体膜22と透明電極層23との間にスペーサ粒子を介在させているので、透明基板25および基板26は、必ずしも硬質のものからなる必要はなく、P E Tフィルムなどの変形可能な基板を用いることができる。また、このような変形可能な基板を

使用すると、受光角を大きくとるために平板以外の形状、たとえば略半円柱状（蒲鉾状）、半球状などの光電気セルを作製することができる。

（電極層）

透明基板25表面に形成された透明電極層21としては、前記第1の光電気セルにて例示した従来公知の電極を使用することができる。

また、基板26表面に形成された電極層23としては、還元触媒能を有するものであれば特に制限されるものでなく、前記第1の光電気セルにて例示した従来公知の電極を用いることができる。

このような電極層23は、前記第1の光電気セルと同様に、基板26上に前記電極を直接コーティング、メッキあるいは蒸着させて、導電性材料を熱分解法、CDV法等の従来公知の方法により導電層を形成した後、該導電層上に前記電極材料をメッキあるいは蒸着するなど従来公知の方法により形成することができる。

なお電極層23は、透明電極層21と同様に透明電極層であってもよい。

透明基板25と透明電極層21の可視光透過率は高い方が好ましく、具体的には50%以上、特に好ましくは90%以上であることが望ましい。可視光透過率が50%未満の場合は光電変換効率が低くなることがある。

これら透明電極層21および電極層23の抵抗値は、各々100Ω/□以下であることが好ましい。電極層の抵抗値が100Ω/□

を超えて高くなると光電変換効率が低くなることがある。なお、この透明電極層または電極層の上に、前記第1の光電気セルと同様に導電性突設部が設けられていてもよい。

(半導体膜)

半導体膜22は、前記透明基板25上に形成された透明電極層21上に形成されている。なお、半導体膜22は、いずれかの電極層上に形成されればよく、基板26上に形成された電極層23上に半導体膜が形成されていてもよい。なお、半導体膜は、いずれかの電極層上に形成されればよく、基板上に形成された電極層上に半導体膜が形成されていてもよい。また、導電性突設部が設けられている場合には、それを埋設するように形成されていてもよく、また突設部の形状に沿うように形成されていてもよい。

この半導体膜22の膜厚は、0.1～50μmの範囲にあることが好ましい。

この半導体膜22の細孔容積は、0.05～0.8ml/g、好ましくは0.1～0.6ml/gの範囲にあることが好ましい。細孔容積が0.05ml/gより小さいと、光増感材吸着量が低くなることがあり、また0.8ml/gを超えて高いと膜内の電子移動性が低下して光電変換効率が低下することがある。

半導体膜22としては、前記第1の光電気セルにて例示したものと同様のものが使用される。

具体的には、無機半導体材料から形成された無機半導体膜、有機半導体材料から形成された有機半導体膜、有機無機ハイブリッド半

導体膜などを用いることができる。なお、有機半導体材料としては、フタロシアニン、フタロシアニンービスナフトハロシアニン、ポリフェノール、ポリアントラセン、ポリシラン、ポリピロールなど従来公知の化合物を挙げることができる。本発明では、半導体膜 22 として、無機半導体材料から形成された無機半導体膜を用いることが好ましく、特に無機半導体材料として金属酸化物を用いると多孔質で光増感材吸着量の高い半導体膜を得ることができるので好ましい。

このような金属酸化物としては、酸化チタン、酸化ランタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオビウム、酸化タンクスチタン、酸化ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウムから選ばれる少なくとも 1 種または 2 種以上の金属酸化物を挙げることができる。

このような金属酸化物からなる半導体膜は、通常、金属酸化物粒子から構成される。

この金属酸化物粒子は従来公知の方法によって製造することができる。たとえば前記第 1 の方法にて例示した方法によって製造することができる。

金属酸化物粒子としては、球状であって、かつ平均粒子径が 1 ~ 600 nm の範囲にあるものが好ましい。なお、粒子径はレーザードップラー式粒子径測定機（日機装（株）製：マイクロトラック）によって測定することができる。

平均粒子径が 1 nm 未満であると、形成された金属酸化物半導体膜にクラックが発生しやすく、少ない回数で後述する膜厚を有するクラックのない厚膜を形成することが困難になることがあり、さら

に金属酸化物半導体膜の細孔径、細孔容積が低下し光増感材の吸着量が低下することもある。また、平均粒子径が 600 nm を超えて大きい場合には、金属酸化物半導体膜の強度が不充分となることがある。

このような球状金属酸化物粒子は、アナタース（アナターゼ）型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、ルチル型酸化チタンの 1 種または 2 種以上からなる結晶性酸化チタン粒子であることが好ましい。

これらの結晶性酸化チタンはバンドギャップが高い上に、誘電率が高く、他の金属酸化物粒子に比較して光増感材の吸着量が高く、しかも安定性、安全性、膜形成が容易である等の優れた特性がある。

このような結晶性酸化チタン粒子の結晶子径は、前記第 1 の光電気セルと同様に、1 ~ 50 nm、好ましくは 5 ~ 30 nm の範囲にあることが好ましい。結晶性酸化チタン粒子は、前記第 1 の光電気セルに記載したものと同様の方法で調製することができる。

また、金属酸化物粒子としては、コア粒子と、該コア粒子の表面にシェル部が形成されたコア-シェル構造を有する粒子を用いることもできる。このようなコア-シェル構造を有する金属酸化物粒子としては、前記第 1 の光電気セルにて例示したものと同様のものが使用される。このコア-シェル構造を有する金属酸化物粒子では、コア粒子を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値 (E_c) と、シェル部を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値 (E_s) とが、

$$E_c < E_s$$

で示される関係を満たしていることが望ましい。

コア粒子を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値(E_c)と、シェル部を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値(E_s)とが、上記のような関係にあると、このような金属酸化物粒子からなる半導体膜が形成された光電気セルの光電変換効率が向上する。

本発明で使用されるコア粒子およびシェル部を構成する金属酸化物の特に好ましい組合せとしては、コア粒子が、Fドープ酸化スズ、Snドープ酸化インジウム、酸化インジウム、低次酸化チタン(Ti_2O_3)、Alドープ酸化亜鉛などから構成され、前記シェル部に用いる金属酸化物としては、アナタース(アナターゼ)型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、ルチル型酸化チタンなどの結晶性酸化チタンから構成されたものが好ましい。

シェル部がこのような結晶性酸化チタンから構成されていると、バンドギャップが高く、かつ誘電率が高く、他の金属酸化物に比較して光増感材の吸着量が高く、さらに安定性、安全性に優れ、膜形成が容易であるなど、優れた特性がある。

コア粒子の平均粒子径は、2～500 nm好ましくは4～250 nmの範囲にあることが好ましい。また、金属酸化物粒子を構成するシェル部の厚みは、金属酸化物粒子の大きさにもよるが、1～150 nm、好ましくは2～100 nmの範囲にあることが望ましい。

本発明では、金属酸化物半導体膜22は、金属酸化物粒子とともに、金属酸化物からなるバインダー成分を含んでいてもよい。バインダー成分としては前記第1の光電気セルで例示したような化合物が挙げられる。

金属酸化物半導体膜中の金属酸化物バインダー成分と金属酸化物

粒子の比率は、金属酸化物バインダー成分を酸化物 $M O_x(1)$ で表し、金属酸化物粒子を酸化物 $M O_x(2)$ で表したときの重量比 ($M O_x(1)$ / $M O_x(2)$) で 0.03 ~ 0.50、好ましくは 0.1 ~ 0.3 の範囲にあることが望ましい。重量比が 0.03 未満では、半導体膜の強度や導電性が不充分となることがあり、さらに光増感材の吸着量の増加しない場合がある。重量比が 0.50 を超えて高い場合は多孔質な半導体膜が得られない場合があり、さらに電子移動性が向上しないことがある。

特に、金属酸化物半導体膜が酸化チタンバインダー成分と結晶性酸化チタン粒子とからなる場合、酸化チタンバインダー成分と結晶性酸化チタン粒子との比率は、 $T i O_2$ 換算の重量比 (酸化チタンバインダー成分 / 結晶性酸化チタン粒子) で 0.03 ~ 0.50、好ましくは 0.1 ~ 0.3 の範囲にあることが望ましい。重量比が 0.03 未満では、可視光領域の光の吸収が不充分であり、さらに光増感材の吸着量の増加しない場合がある。重量比が 0.50 を超えて高い場合は多孔質な半導体膜が得られない場合があり、さらに光増感材吸着量が向上しないことがある。

このような金属酸化物半導体膜 22 は、たとえば、前記第 1 にて記載したものと同様の光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液を用いて作製することができる。

光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液としては、前記金属酸化物粒子と分散媒とからなり、さらに、必要に応じてバインダー成分の前駆体を含んでいてもよい。

たとえば、前記金属酸化物粒子が結晶性酸化チタン粒子の場合、

光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液は、バインダー成分の前駆体としてのペルオキソチタン酸と結晶性酸化チタン粒子と分散媒からなる。ペルオキソチタン酸は、前記したように、チタン化合物の水溶液、または水和酸化チタンのゾルまたはゲルに過酸化水素を加え、加熱することによって調製される。

このような金属酸化物バインダー成分の前駆体および金属酸化物粒子は、金属酸化物バインダー成分の前駆体を酸化物 $MO_x(1)$ で表し、金属酸化物粒子を $MO_x(2)$ で表したとき光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液中に、 $(MO_x(1) + MO_x(2))$ として1～30重量%、好ましくは2～20重量%の濃度で含まれていることが望ましい。

分散媒としては、金属酸化物バインダー成分の前駆体および金属酸化物粒子が分散でき、かつ乾燥した際に除去できるものであれば、特に制限なく使用することが可能であり、特にアルコール類が好ましい。

さらにまた、本発明に係る光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液には、必要に応じて膜形成助剤が含まれていてもよい。膜形成助剤としてはポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール等が挙げられる。このような膜形成助剤が塗布液中に含まれていると、塗布液の粘度が高くなり、これにより均一に乾燥した膜が得られ、さらに金属酸化物粒子が緻密に充填して、高密度が高くなり、電極との密着性の高い金属酸化物半導体膜を得ることができる。

金属酸化物半導体膜22は、このような光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥した後、必要に応じて硬化させることによって製造される。塗布液の塗布方法としては、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーティング法、フレキソ印刷、スクリーン印刷など従来公知の方法で塗布することができる。

また、乾燥温度は分散媒を除去できる温度であればよい。

塗膜の硬化処理としては、たとえば紫外線照射処理などが挙げられる。紫外線を照射することによってバインダー成分の前駆体を分解して、塗膜が硬化する。なお、塗布液中に膜成形助剤が含まれている場合には、塗膜硬化後、加熱処理して膜成形助剤を分解してもよい。

紫外線照射して塗膜を硬化させた後に、前記第1の光電気セルと同様に、O₂、N₂、H₂、ネオン、アルゴン、クリプトンなど周期律表第0族の不活性ガスから選択される少なくとも1種のガスのイオンを照射した後、アニーリングすることができる。

イオン照射の方法はIC、LSIを製造する際にシリコンウェハーへホウ素やリンを一定量、一定深さに注入する方法等として公知の方法を採用することができる。アニーリングは、200～500℃、好ましくは250～400℃の温度で、10分～20時間加熱することによって行われる。

上記ガスのイオンの照射によって、金属酸化物半導体膜内にこれらのイオンが残留することなく、金属酸化物粒子表面に欠陥が多く生成し、アニーリング後の金属酸化物粒子の結晶性が向上すると

とともに粒子同士の接合が促進され、このため光増感材との結合力が高まるとともに吸着量が増加し、さらに粒子の接合の促進により電子移動性が向上することによって光電変換効率が向上する場合がある。

こうして形成された金属酸化物半導体膜22には、光増感材が吸着されている。

光増感材としては、可視光領域および／または赤外光領域の光を吸収して励起するものであれば特に制限はなく、たとえば前記第1の光電気セルにて例示したものと同様のものが挙げられる。

このような光増感材の吸着方法は、特に制限はなく、前記第1の光電気セルにて記載したような一般的な方法が採用できる。

金属酸化物半導体膜に吸着させる光増感材の量は、金属酸化物半導体膜の比表面積1cm²あたり50μg以上であることが好ましい。光増感材の量が50μg未満の場合、光電変換効率が不充分となることがある。

(スペーサ粒子)

本発明に係る第2の光電気セルは、半導体膜22と電極層23との間に、スペーサ粒子27が介在されている。

スペーサ粒子27としては、2つの電極間距離あるいは半導体膜22と電極層23の距離を一定にすことができますれば特に制限はなく、球状スペーサ粒子、棒状スペーサ粒子等が使用でき、樹脂（プラスチック）、有機無機複合体、金属酸化物あるいはセラミックス等からなる、従来公知の絶縁性粒子を用いることができる。

樹脂製のスペーサ粒子としては、特公平7-95165号公報等に開示された樹脂製粒子などが挙げられる。このような樹脂製スペーサ粒子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルベンテン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルフォン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタールなその線状または架橋高分子、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラニン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジビニルベンゼン重合体、ジビニル-スチレン共重合体、ジビニル-アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体、トリアリルイソシアネート重合体、ベンゾグアミン重合体などの網目構造を有する樹脂などからなるものが挙げられる。これらのうち、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体などが好適である。

有機無機複合体のスペーサ粒子としては、特開平7-140472号公報、特公平8-25739号公報などに開示された金属アルコキシドを加水分解して得られる粒子を好適に用いることができる。具体的には、テトラアルコキシランおよび/またはアルキルトリアルコキシランを加水分解・重縮合することによって得られた微粒子や、一般式 $R^1\text{Si}(OR^2)_3$ [式中、 R^1 は、置換基を有してもよい炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、および、炭素数2~10の不飽和脂肪族残基からなる群から選ばれる1価の基、 R^2 は水素原子、炭素数1~5のアルキル基およ

び炭素数 2 ~ 5 のアシル基から選ばれる 1 価の基を示し、m は 1 ~ 3 の整数] で表される化合物およびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの加水分解・縮合可能なシリコン化合物を加水分解し、縮合したのち、加熱処理して得られる粒子などである。

また金属酸化物あるいはセラミックス製のスペーサ粒子としては、本願出願人によって特開平 3 - 218915 号公報、特公平 7 - 64548 号公報等に提案された真珠状の粒子を好適に用いることができる。具体的には、シード粒子分散液をアルカリ性に保ちながら、テトラエトキシシラン、ケイ酸液を添加し、テトラエトキシシランの加水分解物およびケイ酸重合液をシード粒子上に付着させて得られた単分散シリカ粒子が挙げられる。

また、シリカ粒子のアルカリ水分散体 (pH = 9 ~ 11) を調製し、加熱したのち、冷却し、イオン交換樹脂を加えて、アルカリを除去し、シリカ粒子を分離して洗浄・乾燥して活性化した球状コア粒子を得、次いで、該球状コア粒子をアルコールに分散させ、これにヘキサメチルジシラザンなどのケイ素化合物を添加して疎水性核粒子を得たのち、メチルトリメトキシシランを添加し、メチルトリメトキシシランの加水分解を行い、核粒子上にポリオルガノシロキサンによる被覆層の形成を行い、必要に応じて乾燥・加熱処理して得られたコア-シェル構造粒子をスペーサ粒子として使用することもできる。

さらに、以上のような粒子の表面に合成樹脂を融着した粒子も好適に用いることができる。このような粒子としては、本願出願人によって特開昭 63 - 94224 号公報に提案された絶縁物質粒子の

表面を合成樹脂で被覆した粒子が好適である。特に接着性の樹脂を被覆した粒子は、半導体膜および／または電極層と接着すると固定されるため、移動することがない。しかも表面の合成樹脂層は容易に変形しうるので、ギャップ調整および応力吸収効果に優れている。

以上のようなスペーサ粒子は、平均粒子径 (D) が $1 \sim 100 \mu m$ 、好ましくは $1 \sim 50 \mu m$ の範囲、より好ましくは $10 \sim 25 \mu m$ の範囲の球状粒子が好ましい。

平均粒子径が $1 \mu m$ 未満の場合は、半導体膜および電極層の接触面の表面粗さによっては半導体膜と電極層とが接触することがあり、 $50 \mu m$ を越えると、半導体膜および電極層との間の距離が大きくなりすぎるため、電解質層を移動する電荷（電子）のエネルギー損失が大きくなってしまい、しかもセル全体が光学特性および電気特性が均一でなくなるために光電変換効率が低下し、さらには電解質の使用量が多くなるので、電解質や光増感材が劣化することもある。

このようなスペーサ粒子と接する半導体膜および電極層の接触面の表面粗さ（半導体膜の表面粗さを R_s とし、電極層の表面粗さを R_e とする）が、ともに $5 \mu m$ 以下であり、表面粗さ R_s および R_e と、スペーサ粒子の平均粒子径 D の比 (R_s/D および R_e/D) は、ともに 0.1 以下であることが好ましい。

このようなスペーサ粒子と接する半導体膜および電極層の表面粗さが $5 \mu m$ より大きいと、スペーサ粒子を用いても半導体膜と電極層とが均一なギャップを有するセルを形成することができない場合があり、さらにスペーサ粒子の大きさによっては半導体膜と電極層とが接触があるので好ましくない。

また、 R_s/D および R_e/D が 0.1 を越える場合も、同様にスペーサ粒子を用いても半導体膜と電極層とが均一なギャップを有するセルを形成することができなかったり、さらにスペーサ粒子の大きさによっては半導体膜と電極層とが接触したりすることがある。

表面荒さは、半導体膜表面あるいは電極層表面にレーザー光を照射し、レーザー顕微鏡（キーエンス社製）により、焦点移動を検知し、凹凸を測定することによって求められる。

また、スペーサ粒子 27 の 10% K 値は 100 ~ 5000 Kgf/mm² の範囲にあることが好ましい。さらに好ましくは 200 ~ 1000 Kgf/mm² の範囲である。

10% K 値が 100 Kgf/mm² 未満の場合は粒子が柔らかすぎてセルに圧力がかかった場合に容易に変形し均一なギャップを維持することができず半導体膜と電極層とが接触することがある。また、5000 Kgf/mm² を越えると粒子が硬すぎてセルに圧力がかかったときに半導体膜または電極層を損傷することがある。

また、スペーサ粒子の粒子径変動係数 (CV 値) は 20% 以下であることが好ましい。20% を越えると、粒子によって負荷される荷重が異なるようになり、大きい粒子には圧力がかかりすぎることになって、スペーサ粒子が破壊したり、スペーサ粒子と接する半導体膜または電極層が損傷することがある。

このようなスペーサ粒子の粒子径分布は走査型電子顕微鏡鏡（日本電子（株）製：JSM-5300型）により写真を撮影し、この画像の 250 個の粒子について画像解析装置（旭化成（株）製：IP-1000）を用いて測定される。

また、各粒子径の変動係数（C V 値）は 250 個の粒子の粒子径を用いて下記式から計算によって得られる。

$$\text{粒子径変動係数} = (\text{粒子径標準偏差}(\sigma) / \text{平均粒径}(D_n)) \times 100$$

$$\text{粒子径標準偏差}(\sigma) = \sum_{i=1}^n |D_i - D_n| / (n-1) \times D_n$$

また、10% K 値は以下のようにして評価される。

測定器として微小圧縮試験機（島津製作所製 MCTM-201）を用い、試料として粒子直径が D である 1 個の粒子を用いて、試料に一定の負荷速度で荷重を負荷し、圧縮変位が粒子径の 10% となるまで粒子を変形させ、10% 変位時の荷重と圧縮変位 (mm) を求める。粒径および求めた圧縮荷重、圧縮変位を次に式 (1) に代入して計算によって求められる。本明細書では、10 個の粒子について 10% K 値を測定し、この平均値によって評価する。

$$K = (3 / 2^{1/2}) \cdot F \cdot S^{-1/2} \cdot (D / 2)^{-1/2} \quad \dots (1)$$

(式中、F は粒子の 10% 圧縮変形時の荷重値 (Kgf) 、S は粒子の 10% 圧縮変形時の圧縮変位 (mm) 、D は粒子直径 (mm) を示す。)

具体的な測定条件としては、圧縮速度定数を 1 として、粒子径によって (i) 負荷速度を 0.029 ~ 0.27 gf/sec の範囲で変更し、(ii) 試験荷重を最大 10 gf とする。

このようなスペーサ粒子はたとえば、スペーサ粒子が溶解しないような溶媒中に分散させたのち、該分散液をノズルなどによって半導体膜上または電極層表面（半導体膜と対向させる電極層）に散布したのち、溶媒を揮散・乾燥させれば、散布することができる。平均粒子散布密度としては、特に制限されるものではないが、30 ~ 200 個 / mm²、好ましくは 30 ~ 200 個 / mm² となるように

することが望ましい。

(電解質層)

本発明に係る第2の光電気セルでは、側面を樹脂などでシールし、電極間に電解質を封入してなる電解質層24を設けている。

電解質層24を構成する電解質としては、電気化学的に活性な塩とともに酸化還元系を形成する少なくとも1種の化合物との混合物が使用され、具体的には前記第1の光電気セルで例示したものと同様のものが使用される。

電解質層中では、電解質は、それ自体が液体の場合、そのまま使用してもよいが、通常、溶液状態で使用され、電解質濃度は、電解質の種類、使用する溶媒の種類によっても異なるものの、通常、0.1～5モル／リットルの範囲にあることが好ましい。

また、使用される溶媒としては、従来公知の溶媒を使用することができ、具体的には水、アルコール類、オリゴエーテル類、プロピオンカーボネート等のカーボネート類、磷酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、スルホラン66の硫黄化合物、炭酸エチレン、アセトニトリル、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。

また本発明では、前記電解質層24に前記溶媒とともに、前記第1の光電気セルで例示したような液晶が含まれていてもよい。液晶としては、温度転移型液晶として従来公知のスマートティック液晶、ネマティック液晶、コレステリック液晶などを用いることができ、さらに、濃度転移型液晶、高分子液晶、高分子分散液晶、円盤状液

晶などを用いることができる。なかでも、フッ素原子を含む液晶を用いると、疎水性が高く長期安定性に優れている。

本発明に係る第2の光電気セルは、表面に電極層21を有し、かつ該電極層21表面に光増感材を吸着した半導体膜22が形成された基板25と、表面に還元触媒能を有する電極層23を有する基板26とを、前記金属酸化物半導体膜22および電極層23が対向するように配置してのち、半導体膜22と電極層23との間にスペーサ粒子が介在させたのち、側面を樹脂にてシールし、金属酸化物半導体膜22と透明電極層23との間に電解質、および必要に応じて溶媒、液晶などを封入し、さらに電極間をリード線で接続することによって作製される。

以上のような本発明に係る第2の光電気セルでは、半導体膜と対向する電極層との間にスペーサ粒子が介在しているために電極間距離を小さく一定にでき、電解質層を移動する電荷（電子）のエネルギー損失を小さくでき、しかもセル全体が均一な光学特性および電気特性を示すために光電変換効率を向上でき、しかも電解質の使用量を少なくできる。

第3の光電気セル

本発明に係る第3の光電気セルは、

表面に電極層(31)を有し、かつ該電極層(31)表面に光増感材を吸着した半導体膜(32)が形成されてなる基板と、

表面に電極層(33)を有する基板とが、

前記電極層(31)および電極層(33)が対向するように配置してなり、

半導体膜(32)と電極層(33)との間に電解質が封入してなる光電気セルにおいて、

半導体膜(32)にスペーサ粒子が埋設され、かつ該スペーサ粒子の少なくとも一部が電極層(33)と接触しうるよう半導体膜(32)より露出されてなることを特徴としている。

このような光電気セルとしては、たとえば、図7に示すものが挙げられる。

図7は、本発明に係る光電気セルの一実施例を示す概略断面図であり、図7中、参照数字31は透明電極層、32は半導体膜、33は還元触媒能を有する電極層、34は電解質、35および36は基板、37はスペーサ粒子を示す。

図7に示される光電気セルは、表面に透明電極層31を有し、かつ該透明電極層31表面に、光増感材を吸着しかつスペーサ粒子37が一部埋設されてなる半導体膜32が形成されてなる基板35と、表面に還元触媒能を有する電極層33を有する基板36とが、前記電極層31および33が対向するように配置され、

さらに半導体膜32と電極層33との間に電解質が封入されてなる電解質層34が設けられている。

(基板および電極層)

透明基板35としてはガラス基板、PETなどの有機ポリマー基板などの透明でかつ絶縁性を有する基板を用いることができる。

また、基板36としては、使用に耐える強度を有していれば特に制限はなく、ガラス基板、PETなど有機ポリマー基板などの絶縁

性基板の他に、チタン、アルミニウム、銅、ニッケルなどの金属からなる導電性基板を使用することができる。

さらに、本発明では半導体膜32と透明電極層33との間にスペーサ粒子を介在させているため、透明基板35、基板36にはPETフィルムなどの変形可能な基板を用いることができ、また平板状以外の形状例えば略半円柱状（蒲鉾状）などの形状の光電気セルとすることができます。

透明基板35表面に形成された透明電極層31としては、前記第1および2の光電気セルで例示した従来公知の電極用材料を使用することができる。

また、基板36表面に形成された電極層33としては、還元触媒能を有するものであれば特に制限されるものでなく、前記第1および2の光電気セルで例示した従来公知の電極用材料を使用することができます。

なお、基板36は、透明基板35と同様に透明なものであってもよく、また電極層33は、透明電極層31と同様に透明電極であってもよい。

透明基板35および透明電極層31の可視光透過率は高い方が好ましく、具体的には、透明基板と該透明基板表面に形成された透明電極とからなる透明電極付透明基板の可視光透過率が50%以上、特に好ましくは90%以上であることが望ましい。可視光透過率が50%未満の場合は光電変換効率が低くなることがある。

また、透明電極層21および電極層23の表面抵抗は、各々100Ω/□以下であることが好ましい。電極層の表面抵抗が100Ω

／□を超えて高くなると光電変換効率が低くなることがある。なお、この透明電極層または電極層の上に、前記第1の光電気セルと同様に導電性突設部が設けられていてもよい。

(半導体膜)

半導体膜32は、基板36上に形成された電極層33上に形成される。なお、半導体膜32は透明基板35上に形成された透明電極層33の上に形成されていてもよい。なお、半導体膜は、いずれかの電極層上に形成されていればよく、基板上に形成された電極層上に半導体膜が形成されていてもよい。また、導電性突設部が設けられている場合には、それを埋設するように形成されていてもよく、また突設部の形状に沿うように形成されていてもよい。

この半導体膜32の膜厚は、0.1～50μmの範囲にあることが好ましい。なお本発明に係る第3の光電気セルの場合、半導体膜32の膜厚とは、図9に示されるように、スペーサ粒子の高さを含まない半導体膜の厚さである。

半導体膜32としては、前記第1および第2の光電気セルにて例示したものと同様のものが使用される。

本発明に係る第3の光電気セルの半導体膜32は、無機半導体材料を用いて形成された無機半導体膜であることが好ましい。中でも無機半導体材料として金属酸化物を用いた場合は、多孔質で光増感材吸着量の高い金属酸化物半導体膜を得ることができるので好ましい。

このような金属酸化物半導体膜としては、前記第1および第2の

光電気セルにて例示したような酸化チタン、酸化ランタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオビウム、酸化タンクスチル、酸化ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウムから選ばれる少なくとも1種または2種以上の金属酸化物の粒子からなる金属酸化物半導体膜を挙げることができる。

また、金属酸化物粒子としては、前記第1および第2の光電気セルと同様にコア粒子と、該コア粒子の表面にシェル部が形成されたコア-シェル構造を有する粒子を用いることもできる。

前記金属酸化物半導体膜32は、前記金属酸化物粒子とともに、第1および第2に光電気セルと同様にバインダー成分を含んでいることが好ましい。

このようなバインダー成分としては、第1および第2の光電気セルと同様のものが挙げられる。

金属酸化物半導体膜32中のバインダーと金属酸化物粒子の比率は、酸化物換算の重量比(バインダー/金属酸化物粒子)で0.05～0.50、好ましくは0.1～0.3の範囲にあることが望ましい。重量比が0.05未満では、可視光領域の光の吸収が不充分であり、さらに光増感材の吸着量の増加しない場合がある。重量比が0.50を超えて高い場合は多孔質な金属酸化物半導体膜が得られない場合があり、さらに光増感材の吸着量を多くできないことがある。

金属酸化物半導体膜32は、細孔容積が0.05～0.8ml/g、好ましくは0.1～0.7ml/gにあることが望ましい。また、金属酸化物半導体膜2は、平均細孔径が2～250nm、好ましくは5～50nmの範囲にあることが望ましい。細孔容積が0.05ml

$1/g$ より小さい場合は光増感材の吸着量が低くなり、また 0.8 m
 $1/g$ を超えて高い場合には膜内の電子移動性が低下して光電変換
効率を低下させことがある。また平均細孔径が 2 nm 未満の場合は
光増感材の吸着量が低下し、 250 nm を超えて高い場合は電子
移動性が低下し光電変換効率が低下することもある。

本発明では、この半導体膜 32 にスペーサ粒子 37 が埋設され、
かつ該スペーサ粒子 37 の少なくとも一部が電極層 33 と接触する
ように半導体膜 32 より露出している。

なお、スペーサ粒子 37 は、図 7 に示されるように、電極層 31
と接触して半導体膜 32 に埋設されていてもよいが、図 8 に示される
ように、電極層 31 と接触せずに、半導体膜 32 中に浮遊した状
態で半導体膜 32 に埋設されていてもよい。図 8 は、本発明に係る
第 3 の光電気セルの別の実施例を示す概略断面図であり、図 8 中の
参照数字 $31 \sim 37$ は図 7 と同じである。

(スペーサ粒子)

スペーサ粒子 37 としては、2つの電極間距離あるいは半導体膜
 32 と電極層 33 の距離を一定にすらすことができ、半導体膜 32 と
電極層 33 が使用時に接触しなければ特に制限はなく、樹脂（プラ
スチック）、有機無機複合体、金属酸化物あるいはセラミックス等
からなる絶縁性の従来公知の粒子を用いることができる。具体的には、
前記第 2 の光電気セルにて例示したものと同様のものが挙げら
れる。

本発明に係る第 3 の光電気セルでは、このようなスペーサ粒子と

しては、特に疎水性粒子または疎水性の表面を有していることが好ましい。粒子表面が疎水性（撥水性）であると、後述する半導体膜形成用塗布液を塗布、乾燥して半導体膜を形成した際に、半導体膜から露出したスペーサ粒子の表面に半導体膜成分が残存する事もなく、仮に残存しても容易に除去することができるため、半導体膜と対向する電極層が導通する事がない。

合成樹脂粒子または表面に合成樹脂が融着した粒子では、合成樹脂がポリメチルメタクリレートなどの疎水性樹脂であればそのままスペーサ粒子として使用することができる。また、金属酸化物あるいはセラミックス製粒子、および親水性樹脂からなる粒子のように親水性の表面を有するものをスペーサ粒子として使用する場合は、 $\text{C}_2\text{F}_5(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ などのフッ素化合物、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなど）を凍結微粉碎したものとメカノヒュージョン（機械的エネルギーを加えて融着）して得られたフッ素化合物、トリメチルシラン、ジメチルフェニルシラン、ジメチルビニルシラン、ジメチルシラン、メチルジエトキシシラン($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{H}$)、ジフェニルシラン、メチルシラン、フェニルシラン、テトラメトキシシランおよびテトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシランなどのシランカップリング剤等で表面処理するなど従来公知の方法で表面を疎水化すればよい。

このようなスペーサ粒子の形状としては、特に制限されるものではなく、球状、棒状などの形状であってよいが、特に球状粒子であることが望ましい。このようなスペーサ粒子の平均粒子径は目的と

する半導体膜の厚さ、および電極間距離によって異なるが $1 \sim 10$ μ 、好ましくは $1 \sim 80 \mu$ m、より好ましくは $10 \sim 50 \mu$ m の範囲にあることが望ましい。

またスペーサ粒子としては、弹性粒子が好ましく、弹性の指標として 10% K 値は、 $50 \sim 5000 \text{Kgf/mm}^2$ 、好ましくは $100 \sim 1000 \text{Kgf/mm}^2$ の範囲にあることが望ましい。 10% K 値が 50Kgf/mm^2 未満の場合は、粒子が柔らかすぎてセルに圧力がかかったときに、容易に変形して均一なギャップを維持することができず、半導体膜 32 と電極層 33 とが接触して、セル内が短絡してしまうことがあるので好ましくない。 10% K 値が 5000Kgf/mm^2 を越えるとスペーサ粒子が硬すぎるため、セルに圧力がかかった場合に電極層 33 を損傷することがある。

また、スペーサ粒子の粒子径変動係数 (CV 値) は 20% 以下であることが好ましい。CV 値が 20% を越えると、スペーサ粒子の粒子径のバラツキが大きくなり、粒子径の大きいスペーサ粒子は、粒子径の小さいスペーサ粒子に比べて、圧力が多くかかることになるので、スペーサ粒子が破壊されたり、さらにはスペーサ粒子と接する電極層を損傷するがあるので好ましくない。

このようにスペーサ粒子が埋設された半導体膜は、後述するスペーサ粒子と被膜成分とを含む半導体膜形成用塗布液を用いて、作製することができる。

また、スペーサ粒子を含まない以外は同様の組成の半導体膜形成用塗布液を予め電極層表面に塗布し、ついで、スペーサ粒子を含む前記した半導体膜形成用塗布液を塗布し、最終的に形成される半導

体膜の膜厚が0.1~50μmの範囲となるように塗布することもできる。このようすれば、図8に示される半導体膜を形成することができる。また図8のような半導体膜では、スペーサ粒子が直接、半導体膜を形成した基材と接触することがなく、必要に応じて半導体膜の膜厚より小さな粒子径のスペーサ粒子を用いることができる。このため半導体膜中に含まれているスペーサ粒子の比率を少なくすることができるので、半導体膜における光電変換効率が低下することはない。図8に示される半導体膜では、予めスペーサ粒子を含まない半導体膜を形成したのち、スペーサ粒子を含む半導体膜を形成しているので、ギャップを調整する効果にも優れている。

塗布液の塗布方法としては、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーティング法、フレキソ印刷、スクリーン印刷など従来公知の方法で塗布することができる。

乾燥温度は、分散媒を除去できる温度であればよい。

塗膜乾燥後、さらに必要に応じて塗膜に紫外線を照射して、硬化させることができる。紫外線を照射することによってバインダー成分の前駆体を分解して硬化することができる。なお、塗布液中に膜成形助剤が含まれている場合には、塗膜硬化後、加熱処理して膜成形助剤を分解してもよい。

本発明に係る第3の光電気セルでは、前記第1および第2の光電気セルと同様に、紫外線照射して塗膜を硬化させた後に、O₂、N₂、H₂、ネオン、アルゴン、クリプトンなど周期律表第0族の不活性ガスから選択される少なくとも1種のガスのイオンを照射した後、アニーリングすることができる。

このようにしてスペーサ粒子が一部埋設された半導体膜を形成するに際して、スペーサ粒子表面に半導体成分が付着している場合には、スペーサ粒子表面の半導体成分を除去する操作を行ってもよい。

(光増感材)

本発明に係る光電気セルでは、半導体膜32は光増感材を吸着している。

光増感材としては、前記第1および第2の光電気セルにて例示したものと同様のものが挙げられる。

このような光増感材の吸着方法は、特に制限はなく、前記第1および第2の光電気セルにて記載の方法が採用される。

(電解質層)

本発明に係る光電気セルは、スペーサ粒子の一部が埋設された半導体膜32と電極層33とを対向して配置し、側面を樹脂などでシールし、電極間に電解質を封入してなる電解質層34を設けている。

電解質としては、前記第1および第2の光電気セルと同様の電気化学的に活性な塩とともに酸化還元系を形成する少なくとも1種の化合物との混合物が使用される。

電解質層中では、電解質は、それ自体が液体の場合、そのまま使用してもよいが、通常、溶液状態で使用され、電解質濃度は、電解質の種類、使用する溶媒の種類によっても異なるものの、通常、0.1～5モル／リットルの範囲にあることが好ましい。

また、使用される溶媒としては、従来公知の溶媒を使用することができ、具体的には、前記第2の光電気セルにて例示した、水、ア

ルコール類、オリゴエーテル類、プロピオンカーボネート等のカーボネート類、磷酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、スルホラン66の硫黄化合物、炭酸エチレン、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。

また本発明では、前記電解質層34に溶媒とともに、前記第2の光電気セルと同様に液晶を加えてもよい。液晶が電解質層に含まれていると、液晶の光散乱効果により、光の入射角が大きくなってしまっても受光量が大きく低下することなく、安定的に光エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出すことができる。また、入射光のうち光増感材の励起に与らずそのまま半導体膜によって反射された光が液晶の光散乱効果により再度半導体膜中の分光増感色素に照射され電気エネルギーに変換されるので、光エネルギーの利用率が向上するという効果が得られる。さらに、液晶として疎水性を有する液晶を用いた場合、吸湿性を有する電解質のみを用いた場合に比較して吸湿作用が低下するため、吸湿による電解質や光増感材、あるいは溶媒の分解による劣化抑制され、この結果光電気セルの長期安定性が向上する。液晶としては、半導体膜に吸着した光増感材が脱着して溶解することのない程度に光増感材の溶解度の低いものであれば特に制限はなく、従来公知の液晶を用いることができる。このような液晶としては、温度転移型液晶として従来公知のスマクティック液晶、ネマティック液晶、コレステリック液晶などを用いることができ、さらに、濃度転移型液晶、高分子液晶、高分子分散液晶、円盤状液晶などを用いることができる。なかでも、フッ素原子を含む

液晶を用いると、疎水性が高く長期安定性に優れている。

本発明に係る光電気セルは、表面に電極層31を有し、かつ該電極層31表面に光増感材を吸着した半導体膜32が形成された基板5と、表面に還元触媒能を有する電極層33を有する基板36とを、前記金属酸化物半導体膜32および電極層33が対向するように配置して、側面を樹脂にてシールし、金属酸化物半導体膜32と透明電極層33との間に電解質34を封入し、さらに電極間をリード線で接続することによって作製される。

上記のような本発明に係る第3の光電気セルの電極間は、スペーサ粒子を介在させることによって、 $1\text{ }\mu\text{m}$ まで、好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ まで小さくすることができる。電極間距離が $1\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さくなると、電極層表面の粗さにもよるが、電極層が接触することがある。

また電極間距離の上限は、 $80\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ である。電極間距離が $80\text{ }\mu\text{m}$ を越えると電極間の電荷エネルギーの損失が高くなり、光電変換効率を向上させる効果がみられない。

このような本発明に係る第3の光電気セルは、半導体膜と対向する電極の間にスペーサ粒子が介在されているので、電極間距離を小さく一定にできるとともに、電解質層を移動する電荷（電子）のエネルギー損失が小さく、高い光電変換効率を有する。また、スペーサ粒子が介在されているためにセルに圧力がかからても半導体膜と対向する電極層が接触することもなく、しかも電解質層を均一かつ極めて薄くできるため、電解質の光吸収による受光量の損失が少なく、また半導体膜の対向電極側からの入射光によってもより有効に起電力を生じるので、薄型、あるいは薄型でフレキシブルなフィル

ム太陽電池としても好適な光電気セルが得られる。

半導体膜形成用塗布液

本発明に係る光電気セル用半導体膜形成用塗布液は、前記の半導体膜22を形成するための半導体膜形成成分とスペーサ粒子とが分散媒に分散されていることを特徴としている。

本発明の塗布液に用いる半導体膜形成成分としては、前記した無機半導体材料、有機半導体材料、有機無機ハイブリッド半導体材料などを用いることができる。

本発明の半導体膜形成用塗布液では、無機半導体材料を用いることが望ましく、特に、無機半導体材料として金属酸化物を用いると、多孔質で光増感材吸着量の高い金属酸化物半導体を得ることができるので望ましい。

このような金属酸化物半導体材料としては、酸化チタン、酸化ランタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオビウム、酸化タンクスチタン、酸化ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウムから選ばれる少なくとも1種または2種以上の金属酸化物が例示される。

このような金属酸化物半導体材料は、前記した金属酸化物粒子が好適に使用される。

また、このような金属酸化物粒子として、前記したコア-シェル構造を有する金属酸化物粒子であって、シェル部が結晶性酸化チタンから構成されたものも使用することができる。

また、スペーサ粒子としては、前記したような球状スペーサ粒子、棒状スペーサ粒子等が使用でき、樹脂（プラスチック）、有機無機

複合体、金属酸化物あるいはセラミックス等からなる絶縁性の従来公知の粒子を用いることができる。

またスペーサ粒子として、このような金属酸化物粒子の表面に弹性被覆層が設けられたコア-シェル構造を有するものも使用することができる。

さらに、以上のような粒子の表面に合成樹脂を融着した粒子もスペーサ粒子として好適に用いることができる。

本発明で使用されるスペーサ粒子は、前記したように疎水性（撥水性）の表面を有していることが好ましい。粒子表面が疎水性であると、前述したスペーサ粒子を含む半導体膜形成用塗布液を塗布、乾燥して半導体膜を形成した際に、半導体膜から露出したスペーサ粒子の表面に半導体膜成分が残存することがなく、仮に残存しても容易に除去することができるので、半導体膜と対向する電極層が導通することができない。

このようなスペーサ粒子としては、特に、球状粒子であることが好ましく、該粒子の平均粒子径が $1 \sim 80 \mu m$ の範囲、好ましくは $10 \sim 50 \mu m$ の範囲にあることが望ましい。

さらに本発明に係る半導体膜形成用塗布液は、前記半導体膜形成成分およびスペーサ粒子とともに前記のバインダー成分を含んでいることが好ましい。

このような酸化チタンバインダー成分としては、ゾル・ゲル法などで得られた水和酸化チタンゲルまたはゾル、水和酸化チタンゲルまたはゾルに過酸化水素を加えて含水チタン酸を溶解したペルオキソチタン酸などが挙げられる。

このうち、特にペルオキソチタン酸が、バインダー成分として、好ましく使用される。

金属酸化物半導体膜形成用塗布液中の酸化チタンバインダー成分と結晶性酸化チタン粒子の比率は、 TiO_2 換算の重量比（酸化チタンバインダー成分／結晶性酸化チタン粒子）で0.03～0.50、好ましくは0.1～0.3の範囲にあることが望ましい。重量比が0.03未満では、得られる半導体膜の強度や電極層との密着性が不充分となることがあり、さらに光増感材の吸着量の増加しない場合がある。重量比が0.50を超えて高い場合は多孔質な半導体膜が得られない場合があり、このため光増感材吸着量が向上しないことがあり、さらに電子移動性が向上しないことがある。

このようなバインダー成分および半導体膜形成成分としての金属酸化物粒子は、光電気セル用半導体膜形成用塗布液中に、バインダー成分を $MO_x(1)$ で表し、金属酸化物粒子を $MO_x(2)$ で表したときの濃度が $(MO_x(1) + MO_x(2))$ として1～30重量%、好ましくは2～20重量%の濃度で含まれていることが望ましい。

本発明に係る光セル用半導体膜形成用塗布液の分散媒としては、バインダー成分、金属酸化物粒子およびスペーサ粒子が分散でき、かつ乾燥した際に除去できるものであれば特に制限はなく使用することができるが、水と相溶性のものが好ましく、特にアルコール類が好ましい。

前記したスペーサ粒子は光電気セル用半導体膜形成用塗布液中の被膜形成成分を酸化物に換算したときに、被膜形成成分に対し、0.01～0.5重量%の範囲にあることが好ましい。

塗布液中のスペーサ粒子の量が、0.01重量%未満の場合はスペーサ粒子の（半導体膜表面での）密度が低すぎて、セルが湾曲・変形等した場合に対向する電極と接触し、電極の破損あるいは導通が起こることがある。なお、スペーサ粒子の量が0.5重量%を越えるとスペーサ粒子密度が高すぎて半導体膜の受光量が低下し光電変換効率が低下する傾向にある。

さらにまた、本発明に係る光電気セル用半導体膜形成用塗布液には、必要に応じて膜形成助剤が含まれていてもよい。膜形成助剤としてはポリエチレングリコール、ポリビニルピロドン、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、エチルセルロース等が挙げられる。このような膜形成助剤が塗布液中に含まれていると、塗布液の粘度が高くなり、これにより均一に乾燥した膜が得られ、さらに半導体膜形成用の金属酸化物粒子が被膜中に緻密に充填されて、嵩密度が高くなり、電極との密着性の高い金属酸化物半導体膜を得ることができる。

塗布液は、最終的に形成される半導体膜の膜厚が0.1～50μmの範囲で塗布されることが望ましい。

塗布液の塗布方法としては、前記したようにディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーティング法、フレキソ印刷、スクリーン印刷など従来公知の方法で塗布することができる。

また、塗布後の塗膜には、必要に応じて紫外線を照射して、硬化させてもよく、さらに、塗布液中に膜形成助剤が含まれている場合には、塗膜硬化後、加熱処理して膜形成助剤を分解してもよい。さらにまた、紫外線照射して塗膜を硬化させた後に、O₂、N₂、H₂、

ネオン、アルゴン、クリプトンなど周期律表第0族の不活性ガスから選択される少なくとも1種のガスのイオンを照射した後、アニーリングしてもよい。

第4の光電気セル

本発明に係る光電気セルは、表面に電極層(41)を有し、かつ該電極層(41)表面に光増感材を吸着した金属酸化物半導体膜(42)が形成されてなる基板と、

表面に電極層(43)を有する基板とが、
前記金属酸化物半導体膜(42)および電極層(43)が対向するように配置してなり、

金属酸化物半導体膜(42)と電極層(43)との間に電解質層を設けてなる。

この光電気セルでは、金属酸化物半導体膜(42)が、平均粒子径が5～600nmの範囲にある金属酸化物粒子からなり、

該金属酸化物粒子が、平均粒子径が2～500nmの範囲にあるコア粒子と、該コア粒子の表面に形成された金属酸化物からなるシェル部とからなるコア-シェル構造を有し、該シェル部の厚みが1～150nmの範囲にあり、

コア粒子を構成する材料の体積固有抵抗値(E_c)と、シェル部を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値(E_s)とが、

$$E_c < E_s$$

である関係を満たすことを特徴としている。

このような光電気セルとしては、たとえば、図10に示すものが

挙げられる。

図10は、本発明に係る光電気セルの一実施例を示す概略断面図であり、図10中、参照数字41は透明電極層、42は半導体膜、43は還元触媒能を有する電極層、44は電解質、45および46は基板を示す。

図10に示される光電気セルは、表面に透明電極層41を有し、かつ該透明電極層41表面に光増感材を吸着した半導体膜42が形成されてなる基板45と、

表面に還元触媒能を有する電極層43を有する基板46とが、前記電極層41および43が対向するように配置され、さらに金属酸化物半導体膜42と電極層43との間に電解質44が封入されている。

(基板および電極層)

透明基板45、基板46としては、前記第1～第3の光電気セルで例示したものと同じものが使用できる。

さらに、金属酸化物半導体膜42と透明電極層43との間には、スペーサ粒子47を介在させていてもよく、スペーサ粒子を介在しておると、透明基板45、基板46にはPETフィルムなどの変形可能な基板を用いることができ、また平板状以外の形状たとえば略半円柱状(蒲鉾状)などの形状の光電気セルとすることができます。この場合たとえば、透明であったり、薄型でフレキシブルな光電気セル等を得ることができる。

透明基板45表面に形成された透明電極層41としては、前記第

1～3の光電気セルにて例示したものと同じ従来公知の電極を使用することができる。なお、この透明電極層または電極層の上に、前記第1～第3の光電気セルと同様に導電性突設部が設けられていてもよい。

また、基板46表面に形成された電極層43としては、還元触媒能を有するものであれば特に制限されるものでなく、前記第1～3の光電気セルにて例示したものと同じ従来公知の電極を使用することができる。

なお、基板46は、透明基板45と同様に透明なものであってもよく、また電極層43は、透明電極層41と同様に透明電極であってもよい。

(金属酸化物半導体膜)

金属酸化物半導体膜42は、基板46上に形成された電極層43上に形成されていてもよい。なお、金属酸化物半導体膜は、いずれかの電極層上に形成されればよく、基板上に形成された電極層上に半導体膜が形成されていてもよい。また、導電性突設部が設けられている場合には、それを埋設するように形成されていてもよく、また突設部の形状に沿うように形成されていてもよい。

この金属酸化物半導体膜42の膜厚は、0.1～50μmの範囲にあることが好ましい。

本発明では、金属酸化物粒子半導体膜が、特定のコアーシェル構造を有する金属酸化物粒子からなる。

コアーシェル構造を有する金属酸化物粒子の平均粒子径は、5～

600 nm、好ましくは10～300 nmの範囲にあることが望ましい。金属酸化物粒子の平均粒子径が5 nm未満であると、形成された金属酸化物半導体膜にクラックが発生しやすく、少ない回数で後述する膜厚を有するクラックのない厚膜を形成することが困難になることがある、さらに金属酸化物半導体膜の細孔径、細孔容積が低下し光増感材の吸着量が低下することもある。また、金属酸化物粒子の平均粒子径が600 nmを超えて大きい場合には、金属酸化物半導体膜の強度が不充分となることがある。

なお、金属酸化物粒子および後述するコア粒子の粒子径はレーザードップラー式粒子径測定機（日機装（株）製：マイクロトラック）によって測定することができる。

このような金属酸化物粒子は、コア粒子と、該コア粒子の表面にシェル部が形成されたコア-シェル構造を有している。

コア粒子の平均粒子径は、2～500 nm好ましくは4～250 nmの範囲にあることが好ましい。

なお、コア粒子の平均粒子径が2 nm未満の場合は、シェル部よりも導電性の高いコア粒子を用いた効果が充分発揮されず、シェル部を構成する金属酸化物の单一相からなる金属酸化物粒子となんら変わることなく、このため、電子の再結合が起こり、光電変換効率が不充分となる。またコア粒子の平均粒子径が500 nmを越えると、光増感材の吸着量が高く、可視光を吸収して励起し電子を効率的に発生するシェル部の割合が低くなるために光電変換効率が不充分となる。

また、金属酸化物粒子を構成するシェル部の厚みは、金属酸化物

粒子の大きさにもよるが、1～150 nm、好ましくは2～100 nmの範囲にあることが望ましい。

本発明で使用されるコア-シェル構造を有する金属酸化物粒子では、コア粒子を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値(E_c)と、シェル部を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値(E_s)とが、

$$E_c < E_s$$

で示される関係を満たしている。

コア粒子の体積固有抵抗値(E_c)は $10^{10}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^5\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に好ましくは $10^3\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが望ましい。またシェル部の体積固有抵抗値は $10^{16}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^{14}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが望ましい。

コア粒子を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値(E_c)と、シェル部を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値(E_s)とが、上記のような関係にあると、このような金属酸化物粒子からなる半導体膜が形成された光電気セルの光電変換効率が向上する。この光電変換効率が向上する理由については明らかではないが、従来の单一相の金属酸化物成分からなる粒子では、粒子の表層部で光を吸収して励起した光増感材層の電子が、粒子の表層部を移動するために、他の励起した光増感材と再結合するか、あるいは電子移動距離が長くなるなどのために光電変換効率を高くすることができなかつたものが、一方上記本願のようなコア-シェル構造を有する粒子を使用することによって、シェル部で光を吸収して励起した光増感材層の電子は再結合することなく速やかに導電性の高いコア粒子に移動し、さらには電極膜へ電子の移動が迅速に行われるために光電変換効率が向上する

と考えられる。

上記金属酸化物粒子の体積固有抵抗値は以下の方法で測定することができる。断面積が 0.5 cm^2 のセラミック製円筒セルに、粒子 0.5 g を充填し、抵抗測定装置接続端子付きの架台に載せ、上から端子付きの加圧棒（ピストン様）付き蓋を 100 Kg/cm^2 の圧力で加圧したときの抵抗値と、加圧されたときのセル内の金属酸化物粒子の高さを求め、抵抗値 (Ω) を、高さ 1 cm 、断面積 1 cm^2 に換算して求める。なおシェル部の体積固有抵抗値は、シェル部を構成する材料からなる粒子を調製し、該粒子の体積固有抵抗値をシェル部の体積固有抵抗値とした。

具体例：測定抵抗値 100Ω 、高さ 0.4 cm のとき、

$$100 \times (1/0.4 \text{ cm}) \times 0.5 \text{ cm}^2 = 125 \Omega \cdot \text{cm}$$

コア粒子およびシェル部を構成する金属酸化物としては、上記関係式を満足するものであれば（コア粒子を構成する金属酸化物の導電性がシェル部を構成する金属酸化物の導電性よりも大きければ）特に制限されるものではなく、酸化チタン、酸化ランタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオビウム、酸化タンクスチタン、酸化ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム、低次酸化チタン (Ti_2O_3)、Alドープ酸化亜鉛、F または Sbドープ酸化スズ、Snドープ酸化インジウムから選ばれる少なくとも 1 種または 2 種以上の金属酸化物などが挙げられる。

本発明で使用されるコア粒子およびシェル部を構成する金属酸化物の特に好ましい組合せとしては、コア粒子が、Fドープ酸化スズ、Snドープ酸化インジウム、酸化インジウム、低次酸化チタン (Ti_2

O_3 ）、Alドープ酸化亜鉛などから構成され、前記シェル部に用いる金属酸化物としては、アナタース（アナターゼ）型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、ルチル型酸化チタンなどの結晶性酸化チタンから構成されたものが好ましい。

シェル部がこのような結晶性酸化チタンから構成されていると、バンドギャップが高く、かつ誘電率が高く、他の金属酸化物に比較して光増感材の吸着量が高く、さらに安定性、安全性に優れ、膜形成が容易であるなど、優れた特性がある。

このような結晶性酸化チタンの結晶子径は、1～50 nm、好ましくは5～30 nmの範囲にあることが好ましい。なお結晶性酸化チタン粒子の結晶子径は、X線回折により各結晶形の結晶面におけるピークの半値幅を測定し、Debye-Scherrerの式により計算によって求めることができる。また、電界放射型透過型電子顕微鏡写真（FE-TEM）の観察によっても求めることができる。

この結晶性酸化チタンは、結晶子径が1 nm未満であると、シェル部内の電子移動性が低下し、50 nmを超えて大きい場合は光増感材の吸着量が低下し、光電変換効率が低下することがある。また、粒子が大きすぎて、コア粒子との密着性が低くシェル部からコア粒子への電子移動が起きにくくなる。

このような本発明で使用するコア-シェル構造を構成するコア粒子は従来公知の方法によって製造することができる。すなわち上記金属酸化物の前駆体であるの無機化合物塩または有機金属化合物を用い、たとえばゾル・ゲル法によって得られる含水金属酸化物のゲルまたはゾルを調製し、必要に応じて酸またはアルカリを添加したの

ち、加熱・熟成するなどの方法で製造することができる。

また、シェル部は、上記金属酸化物の前駆体である無機化合物塩あるいは有機金属化合物の水溶液あるいはアルコール溶液などに上記で得たコア粒子を分散させ、必要に応じて酸またはアルカリを添加したのち、加熱・熟成するなどの方法で、コア粒子表面に形成することができる。

たとえば結晶性酸化チタンをシェル部として形成したコアーシェル粒子は、以下のようにして、製造することができる。

具体的には、酸化チタンよりも導電性の高い前記したコア粒子を、ゾル・ゲル法などで得られた含水チタン酸ゲルまたはゾルに分散させ、必要に応じて酸またはアルカリを添加したのち、加熱・熟成すれば、結晶性酸化チタンをシェル部として形成したコアーシェル粒子を得ることができる。

また、結晶性酸化チタンからなるシェル部を形成したコアーシェル粒子は、含水チタン酸ゲルまたはゾルに、過酸化水素を添加して含水チタン酸を溶解してペルオキソチタン酸とした後これに結晶性酸化チタンよりも導電性の高い前記したコア粒子を分散させ、アルカリ、好ましくはアンモニアおよび／または有機塩基を添加してアルカリ性にし、80～350℃の温度範囲で加熱・熟成することによって得ることもできる。さらに、必要に応じて350℃以上の高温で焼成することもできる。本発明で使用されるコアーシェル構造を有する金属酸化物粒子では、とくにシェル部が、ペルオキソチタン酸にアルカリを添加して加熱・熟成された結晶性酸化チタンからなるものが好適である。

このペルオキソチタン酸は、チタン化合物の水溶液、または水和酸化チタンのゾルまたはゲルに過酸化水素を加え、加熱することによって調製される。水和酸化チタンのゾルまたはゲルは、チタン化合物の水溶液に酸またはアルカリを加えて加水分解し、必要に応じて洗浄、加熱、熟成することによって得られる。使用されるチタン化合物としては特に制限はないが、ハロゲン化チタン、硫酸チタニル等のチタン塩、テトラアルコキシチタン等のチタンアルコキシド、水素化チタン等のチタン化合物を用いることができる。

水和酸化チタンのゾルまたはゲルは、チタン化合物の水溶液に酸またはアルカリを加えて加水分解し、必要に応じて洗浄、加熱、熟成することによって得られる。使用されるチタン化合物としては特に制限はないが、ハロゲン化チタン、硫酸チタニル等のチタン塩、テトラアルコキシチタン等のチタンアルコキシド、水素化チタン等のチタン化合物を用いることができる。

前記金属酸化物半導体膜42は、前記金属酸化物粒子とともに酸化チタンバインダー成分を含んでいることが好ましい。

このような酸化チタンバインダー成分としては、ゾル・ゲル法などで得られた含水チタン酸ゲルまたはゾルからなる酸化チタン、含水チタン酸ゲルまたはゾルに過酸化水素を加えて含水チタン酸を溶解したペルオキソチタン酸の分解物などが挙げられる。前記金属酸化物粒子のシェル部が結晶性酸化チタンの場合は、バインダー成分としてペルオキソチタン酸の分解物が好ましく使用される。

このような酸化チタンバインダー成分は、金属酸化物（結晶性酸化チタン）粒子表面に緻密かつ均一な吸着層を形成する。このため

得られる金属酸化物半導体膜は電極との密着性を高めることができる。さらに、このような酸化チタンバインダー成分を使用すると、金属酸化物（結晶性酸化チタン）粒子同士の接触が点接触から面接触となり、電子移動性を向上させることができるとなり、また、光増感材の吸着量を増大させることができる。

金属酸化物半導体膜42中の酸化チタンバインダー成分と金属酸化物粒子の比率は、酸化物換算の重量比（酸化チタンバインダー成分／金属酸化物粒子）で0.05～0.50、好ましくは0.1～0.3の範囲にあることが望ましい。重量比が0.05未満では、可視光領域の光の吸収が不充分であり、さらに光増感材の吸着量の増加しない場合がある。重量比が0.50を超えて高い場合は多孔質な金属酸化物半導体膜が得られない場合があり、さらに光増感材の吸着量を多くできないことがある。

金属酸化物半導体膜42は、細孔容積が0.05～0.8ml/g、好ましくは0.2～0.8ml/gの範囲にあり、平均細孔径が2～250nm、好ましくは5～150nmの範囲にあることが望ましい。細孔容積が0.05ml/gより小さい場合は光増感材吸着量が低くなり、また0.8ml/gを超えて高い場合には膜内の電子移動性が低下して光電変換効率を低下させことがある。また平均細孔径が2nm未満の場合は光増感材の吸着量が低下し、250nmを超えて高い場合は電子移動性が低下し光電変換効率が低下することもある。

このような金属酸化物半導体膜42は、たとえば、以下のような光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液を用いて作製するこ

とができる。

本発明に用いる光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液は、前記した金属酸化物粒子と分散媒とからなる。さらに、必要に応じてバインダー成分の前駆体を含んでいてもよく、特に、金属酸化物粒子として、コア粒子の表面に形成されたシェル部が、ペルオキソチタン酸にアルカリを添加して加熱・熟成された結晶性酸化チタンからなるものが使用される場合、バインダー成分の前駆体として、ペルオキソチタン酸が含まれていることが望ましい。ペルオキソチタン酸は、前記したように、チタン化合物の水溶液、または水和酸化チタンのゾルまたはゲルに過酸化水素を加え、加熱することによって調製される。水和酸化チタンのゾルまたはゲルは、チタン化合物の水溶液に酸またはアルカリを加えて加水分解し、必要に応じて洗浄、加熱、熟成することによって得られる。使用されるチタン化合物としては特に制限はないが、ハロゲン化チタン、硫酸チタニル等のチタン塩、テトラアルコキシチタン等のチタンアルコキシド、水素化チタン等のチタン化合物を用いることができる。

光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液中の金属酸化物バインダー成分の前駆体と金属酸化物粒子の比率は、金属酸化物バインダー成分の前駆体を酸化物 $MO_x(1)$ で表し、金属酸化物粒子を $MO_x(2)$ で表したときの重量比 $(MO_x(1)/MO_x(2))$ で $0.03 \sim 0.50$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.3$ の範囲にあることが望ましい。重量比が 0.03 未満では、金属酸化物半導体膜の強度や導電性が不充分となることがある、さらに光増感材の吸着量の増加しない場合がある。重量比が 0.50 を超えて高い場合は多孔質な半導体膜が得られ

ない場合があり、さらに電子移動性が向上しないことがある。

このような金属酸化物バインダー成分の前駆体および金属酸化物粒子は、光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液中に、 $(M O_x(1) + M O_x(2))$ として 1 ~ 30 重量%、好ましくは 2 ~ 20 重量% の濃度で含まれていることが望ましい。

分散媒としては、金属酸化物バインダー成分の前駆体および金属酸化物粒子が分散でき、かつ乾燥した際に除去できるものであれば特に制限はなく使用することができるが、特にアルコール類が好ましい。

さらにまた、この光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液には、必要に応じて膜形成助剤が含まれていてもよい。膜形成助剤としてはポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール等が挙げられる。このような膜形成助剤が塗布液中に含まれていると、塗布液の粘度が高くなり、これにより均一に乾燥した膜が得られ、さらに金属酸化物粒子が緻密に充填して、高密度が高くなり、電極との密着性の高い金属酸化物半導体膜を得ることができる。

このような光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液を、上記した電極層が設けられた基材の電極層表面に塗布し、乾燥した後、硬化させることによって、金属酸化物半導体膜を形成することができる。

塗布液は最終的に形成される金属酸化物半導体膜の膜厚が 0.1 ~ 50 μm の範囲となるように塗布されることが好ましい。塗布液の塗布方法としては、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、

ロールコーテー法、フレキソ印刷、スクリーン印刷など従来公知の方法で塗布することができる。乾燥する温度は、分散媒を除去できる温度であればとくに制限されない。さらに必要に応じて塗膜に紫外線を照射して、硬化させてもよい。

紫外線を照射することによってバインダー成分の前駆体が分解されて硬化する。なお、塗布液中に膜成形助剤が含まれている場合には、塗膜硬化後、さらに加熱処理して膜成形助剤を分解してもよい。

紫外線照射して塗膜を硬化させた後に、さらにO₂、N₂、H₂、ネオン、アルゴン、クリプトンなど周期律表第0族の不活性ガスから選択される少なくとも1種のガスのイオンを照射したのち、アニーリングしてもよい。イオン照射は、IC、LSIを製造する際にシリコンウェハーにホウ素やリンを一定量および一定深さに注入する方法等として公知の方法を採用することができる。アニーリングは、200～500℃、好ましくは250～400℃の温度で、10分～20時間加熱することによって行われる。

イオンの照射によって、金属酸化物半導体膜内にこれらのイオンが残留することがなく、金属酸化物粒子表面に欠陥が多く生成し、アニーリングすることによって、金属酸化物粒子の結晶性が向上するとともに粒子同士の接合が促進され、このため光増感材との結合力が高まるとともに吸着量が増加し、さらに粒子の接合の促進により電子移動性が向上することによって光電変換効率が向上する。

本発明では、金属酸化物半導体膜42は光増感材を吸着している。

光増感材としては、可視光領域および/または赤外光領域の光を吸収して励起するものであれば特に制限はなく、前記第1～3の光

電気セルで例示したものと同様のものが挙げられる。

本発明に係る光電気セルは、図11に示されるように、金属酸化物半導体膜42と電極層43との間に、スペーサ粒子47を介在させ、側面を樹脂などでシールし、電極間に電解質を封入してなる電解質層4を設けて用いてもよい。図11は、本発明に係る光電気セルの別の実施例を示す概略断面図であり、図11中、参照数字41～46は、図10と同じものを示し、47はスペーサ粒子を示す。

このとき、スペーサ粒子47としては金属酸化物半導体膜2と電極層3を損傷することがなくまた互いに接触することができないようできれば特に制限はなく、球状スペーサ粒子、棒状スペーサ粒子等が使用でき、樹脂（プラスチック）、有機無機複合体、金属酸化物あるいはセラミックス等からなる従来公知の絶縁性粒子を用いることができる。スペーサ粒子7を介在させると、特に金属酸化物半導体膜2と電極層3の間隔が約1～50μmと小さな範囲にある光電気セルを好適に得ることができる。

このようなスペーサ粒子としては、前記第1～3の光電気セルで例示したものと同様のものが挙げられる。

（光増感材）

本発明に係る光電気セルでは、半導体膜42は光増感材を吸着している。

光増感材としては、前記第1～3の光電気セルにて例示したものと同様のものが挙げられる。

このような光増感材の吸着方法は、特に制限はなく、前記第1～

3 の光電気セルにて記載の方法が採用される。

本発明に係る光電気セルは、半導体膜 4 2 と電極層 4 3 とを対向して配置し、側面を樹脂などでシールし、電極間に電解質を封入してなる電解質層 4 4 を設けている。

電解質としては、前記第 1 ～ 3 の光電気セルと同様の電気化学的に活性な塩とともに酸化還元系を形成する少なくとも 1 種の化合物との混合物が使用される。

また本発明では、前記電解質層 4 4 に溶媒に加えて液晶を用いることができる。液晶を用いた場合、液晶の光散乱効果により、光の入射角が大きくなっても受光量が大きく低下することなく、安定的に光エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出すことができる。また、入射光のうち光増感材の励起に与らずそのまま半導体膜によって反射された光が液晶の光散乱効果により再度半導体膜中の分光増感色素に照射され電気エネルギーに変換されるので、光エネルギーの利用率が向上するという効果が得られる。さらに、液晶として疎水性を有する液晶を用いた場合、吸湿性を有する電解質のみを用いた場合に比較して吸湿作用が低下するため、吸湿による電解質や光増感材、あるいは溶媒の分解による劣化抑制され、この結果光電気セルの長期安定性が向上する。液晶としては、半導体膜に吸着した光増感材が脱着して溶解することのない程度に光増感材の溶解度の低いものであれば特に制限はなく、従来公知の液晶を用いることができる。このような液晶としては、温度転移型液晶として従来公知のスマクティック液晶、ネマティック液晶、コレステリック液晶などを用いることができ、さらに、濃度転移型液晶、高分子液

晶、高分子分散液晶、円盤状液晶などを用いることができる。なかでも、フッ素原子を含む液晶を用いると、疎水性が高く長期安定性に優れている。

本発明に係る光電気セルは、表面に電極層41を有し、かつ該電極層41表面に光増感材を吸着した半導体膜42が形成された基板45と、表面に還元触媒能を有する電極層43を有する基板46とを、前記金属酸化物半導体膜42および電極層43が対向するよう配置して、側面を樹脂にてシールし、金属酸化物半導体膜42と透明電極層43との間に電解質44を封入し、さらに電極間をリード線で接続することによって作製される。

このような本発明に係る光電気セルは、金属酸化物半導体膜が特定のコアーシェル構造を有し、コア粒子の体積固有抵抗値がシェル部を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値よりも高い金属酸化物粒子から形成されている。このため、光を吸収して励起した光増感材層から金属酸化物半導体膜へ電子の移動が迅速に行われるので、光電変換効率に優れた光電気セルを得ることができる。

発明の効果

本発明に係る光電気セルは、電解質層に液晶が含まれているので、液晶の光散乱効果により、光の入射角が大きくなっても受光量が大きく低下することなく、安定的に光エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出すことができる。

しかもこの光電気セルは、長期安定性に優れ、種々の光電変換の用途に有用である。

実施例

以下、実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例 1

5 g の水素化チタンを 1 リットルの純水に懸濁し、濃度 5 重量% の過酸化水素水 400 g を 30 分かけて添加し、ついで 80 ℃ に加熱して溶解してペルオキソチタン酸の溶液を調製した。この溶液の全量から 90 容積% を分取し、濃アンモニア水を添加して pH 9 に調整し、オートクレーブに入れ、250 ℃ で 5 時間、飽和蒸気圧下で水熱処理を行ってチタニアコロイド粒子を調製した。得られたチタニアコロイド粒子は、X 線回折により結晶性の高いアナターゼ型酸化チタンであった。このアナターゼ型酸化チタン微粒子の平均結晶子径および平均粒子径を表 1 に示す。

次に、上記で得られたチタニアコロイド粒子を濃度 10 % まで濃縮したのち、該チタニアコロイドに、前記ペルオキソチタン酸溶液を、ペルオキソチタン酸とチタニアコロイドとの重量比（ペルオキソチタン酸 / チタニアコロイド）が、 TiO_2 换算で 0.2 となるように混合した。得られた混合液に、ヒドロキシプロピルセルロース（膜形成助剤）を、混合液中のチタンを TiO_2 换算し、 TiO_2 重量の 30 重量% となるように添加して金属酸化物半導体膜形成用塗布液を調製した。

ついで、フッ素ドープした酸化スズが電極層として形成された透

明ガラス基板上に前記塗布液を塗布し、自然乾燥し、引き続き低圧水銀ランプを用いて 6000 mJ/cm^2 の紫外線を照射してペルオキソチタン酸を分解させ、塗膜を硬化させた。塗膜を 300°C で 30 分間加熱してヒドロキシプロピルセルロースの分解およびアニーリングを行って金属酸化物半導体膜を形成した。

得られた金属酸化物半導体膜の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表 1 に示す。

光増感材の吸着

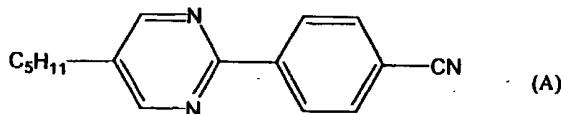
次に、光増感材としてシス- (SCN^-) -ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)で表されるルテニウム錯体の濃度 3×10^{-4} モル/リットルのエタノール溶液を調製した。この光増感材溶液を rpm100 スピナーを用いて、金属酸化物半導体膜上へ塗布して乾燥した。この塗布および乾燥工程を 5 回行った。

金属酸化物半導体膜中の光増感材の吸着量を表 1 に示す。

吸着量は、光増感材を塗布して乾燥した後の金属酸化物半導体膜について光増感材を含むトレーサー元素として、ルテニウムを化学分析して測定される。

光電気セルの作成

液晶として *p*-cyanophenyl-pentylpyrimidine(下式(A))を用い、これにテトラプロピルアンモニウムアイオダイドを 0.46 モル/リットル、ヨウ素を 0.06 モル/リットルとなるように混合した液晶と電解質からなる電解質層用混合物を得た。



前記で調製した電極を一方の電極とし、他方の電極としてフッ素ドープした酸化スズを電極として形成し、その上に白金を担持した透明ガラス基板を対向して配置し、側面を樹脂にてシールし、電極間に上記の電解質層用混合物を封入し、さらに電極間をリード線で接続して光電気セルを作成した。

光電気セルは、ソーラーシュミレーターで $100\text{W}/\text{m}^2$ の強度の光の入射角 90° (セル面と 90°)、 60° および 30° で照射して、 V_{oc} (開回路状態の電圧)、 J_{oc} (回路を短絡したときに流れる電流の密度)、 FF (曲線因子) および $\eta_{(1)} \sim \eta_{(3)}$ (変換効率) を測定した。

また、光電気セル (A) を乾燥機中、 75°C で 500 時間処理し、ソーラーシュミレーターで $100\text{W}/\text{m}^2$ の強度の光の入射角 90° の条件で $\eta_{(4)}$ (変換効率) を測定し長期安定性を評価した。

結果を表 1 に示す。

実施例 2

光電気セルの作成

アセトニトリルとエチレンカーボネートの容積比 (アセトニトリル : エチレンカーボネート) が $1 : 4$ となるように混合した溶媒 30 容積%、実施例 1 と同じ液晶化合物を 70 容積% となるように混合し、これにテトラプロピルアンモニウムアイオダイドを 0.46 モル / リットル、ヨウ素を 0.06 モル / リットルとなるように混合した液晶と電解質からなる電解質層用混合物を得た。

ついで、この電解質層用混合物を封入した以外は実施例 1 と同様

にして光電気セルを作成し、 V_{oc} 、 J_{oc} 、 FF 、 η および長期安定性を評価した。結果を表1に示す。

実施例3

18.3 g の4塩化チタンを純水で希釈して、 TiO_2 換算で1.0重量%含有する水溶液を得た。この水溶液を攪拌しながら、濃度1.5重量%のアンモニア水を添加し、pH 9.5の白色スラリーを得た。このスラリーを濾過洗浄し、 TiO_2 換算で、10.2重量%の水和酸化チタンゲルのケーキを得た。このケーキと濃度5%過酸化水素水液400 g を混合し、ついで80°Cに加熱して溶解してペルオキソチタン酸の溶液を調製した。

この溶液全量から90体積%を分取し、濃アンモニア水を添加してpH 9に調整し、オートクレーブに入れ、250°Cで5時間、飽和蒸気圧下で水熱処理を行ってチタニアコロイド粒子を調製した。得られた粒子はX線回折により結晶性の高いアナターゼ型酸化チタンであった。得られた粒子の結晶子径および平均粒子径を表1に示す。

次に、上記で得られたチタニアコロイド粒子を濃度10%まで濃縮したのち、該チタニアコロイドに、分取後の残りのペルオキソチタン酸溶液を混合した。得られた混合液に、ヒドロキシプロピルセルロース（膜形成助剤）を、混合液中のチタンを TiO_2 換算し、 TiO_2 重量の30重量%となるように添加して金属酸化物半導体膜形成用塗布液を調製し、実施例1と同様にして塗膜を形成した。

得られた金属酸化物半導体膜の膜厚、細孔容積および平均細孔径

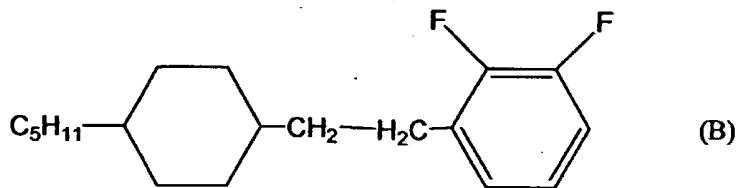
を表1に示す。

光増感材の吸着

実施例1と同様にして光増感材の吸着を行った。得られた金属酸化物半導体膜の光増感材の吸着量を表1に示す。

光電気セルの作成

液晶として2,3-ジフルオロ-4-エチレン-フェニル-p-ペンチルシクロヘキサン(下記式(B))を用いた以外は実施例1と同様にして光電気セルを作成し、V_{oc}、J_{oc}、FF、ηおよび長期安定性を評価した。

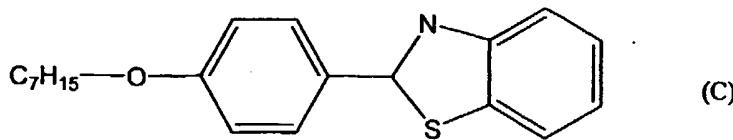


結果を表1に示す。

実施例4

光電気セルの作成

液晶として2-(4'-ヘプチルオキシフェニル)-6-ドデシルチオベンゾチアゾール(化合物(C))を用いた以外は実施例3と同様にして光電気セルを作成し、V_{oc}、J_{oc}、FF、ηおよび長期安定性を評価した。



結果を表1に示す。

実施例 5

実施例 1 と同様にしてチタニアコロイド粒子を調製した。得られたチタニアコロイド粒子を乾燥したのち、550℃で2時間焼成してチタニア粒子を調製した。得られたチタニア粒子は、X線回折によりアナターゼ型酸化チタンが混在したルチル型酸化チタンであった。得られた粒子の結晶子径および平均粒子径を表1に示す。

次に、上記で得られた焼成したチタニア粒子を水に分散させて、濃度10重量%分散液を調製し、実施例1と同じペルオキソチタン酸溶液を、ペルオキソチタン酸とチタニアコロイドとの重量比（ペルオキソチタン酸/チタニアコロイド）が、 TiO_2 換算で0.2となるように混合した。得られた混合液に、ヒドロキシプロピルセルロース（膜形成助剤）を、混合液中のチタンを TiO_2 換算し、 TiO_2 重量の30重量%となるように添加して金属酸化物半導体膜形成用塗布液を調製した。

ついで、フッ素ドープした酸化スズが電極層として形成された透明ガラス基板上に前記塗布液を塗布し、自然乾燥し、引き続き低圧水銀ランプを用いて6000mJ/cm²の紫外線を照射してペルオキソ酸を分解させ、塗膜を硬化させた。塗膜を300℃で30分間加熱してヒドロキシプロピルセルロースの分解およびアニーリングを行って金属酸化物半導体膜を形成した。

得られた金属酸化物半導体膜の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表1に示す。

光増感材の吸着

実施例 1 と同様にして光増感材の吸着を行った。得られた金属酸化物半導体膜の光増感材の吸着量を表 1 に示す。

光電気セルの作成

アセトニトリルとエチレンカーボネートの容積比（アセトニトリル：エチレンカーボネート）が 1 : 4 となるように混合した溶媒 50 容積%、液晶（A）を 50 容積% となるように混合し、これにテトラプロピルアンモニウムアイオダイドを 0.46 モル／リットル、ヨウ素を 0.06 モル／リットルとなるように混合した液晶と電解質からなる電解質層用混合物を得た。

ついで、得られた電解質層用混合物を用いて、実施例 1 と同様にして光電気セルを作成し、V_{oc}、J_{oc}、FF、 η および長期安定性を評価した。

結果を表 1 に示す。

実施例 6

18.3 g の 4 塩化チタンを純水で希釈して TiO₂換算で 1.0 重量% 含有する水溶液を得た。これを攪拌しながら、濃度 1.5 重量% のアンモニア水を添加し、pH 9.5 の白色スラリーを得た。このスラリーを濾過洗浄した後、純水に懸濁して TiO₂ として濃度 0.6 重量% の水和酸化チタンゲルのスラリーとし、これに塩酸を加えて pH 2 とした後、オートクレーブに入れ、180°C で 5 時間、飽和蒸気圧下で水熱処理を行ってチタニアコロイド粒子を調製した。得られた粒子の結晶形は、X 線回折により無定形であった。なお、チタニアコロイド粒子の平均粒子径を表 1 に示す。

次に、上記で得られたチタニアコロイド粒子を濃度10%まで濃縮し、これに、 TiO_2 に換算した重量の30重量%となるように膜形成助剤としてヒドロキシプロピルセルロースを添加して半導体膜形成用塗布液を調製した。ついで、フッ素ドープした酸化スズが電極層として形成された透明ガラス基板上に、前記塗布液を塗布し、自然乾燥し、引き続き低圧水銀ランプを用いて 6000 mJ/cm^2 の紫外線を照射し、膜を硬化させた。さらに、 300°C で30分間加熱してヒドロキシプロピルセルロースの分解およびアニーリングを行い、金属酸化物半導体膜を形成した。

得られた金属酸化物半導体膜の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表1に示す。

光増感材の吸着

実施例1と同様にして光増感材の吸着を行った。得られた金属酸化物半導体膜の光増感材の吸着量を表1に示す。

光電気セルの作成

アセトニトリルとエチレンカーボネートの容積比（アセトニトリル：エチレンカーボネート）が1：4となるように混合した溶媒30容積%、実施例1と同じ液晶化合物を70容積%となるように混合し、これにテトラプロピルアンモニウムアイオダイドを0.46モル/リットル、ヨウ素を0.06モル/リットルとなるように混合した液晶と電解質からなる電解質層用混合物を得た。

ついで、得られた電解質層用混合物を封入した以外は比較例1と同様にして光電気セルを作成し、 V_{oc} 、 J_{oc} 、 FF 、 η および長期安定性を評価した。結果を表1に示す。

比較例 1

光電気セルの作成

アセトニトリルとエチレンカーボネートの容積比（アセトニトリル：エチレンカーボネート）が 1：4 となるように混合し、これにテトラプロピルアンモニウムアイオダイドを 0.46 モル／リットル、ヨウ素を 0.06 モル／リットルとなるように混合して電解質層用混合物を得た。

ついで、得られた電解質層用混合物を用いて実施例 6 と同様にして光電気セルを作成し、 V_{oc} 、 J_{oc} 、 FF 、 η および長期安定性を評価した。

結果を表 1 に示す。

	酸化チタン粒子			半導体膜			電解質層			光電気セル			受光角				
	結晶型 (nm)	結晶子径 (nm)	平均粒径 (nm)	膜厚 (μm)	細孔容積 (ml/g)	細孔径 (nm)	光増感材 吸収量 (μg/cm ²)	温度 (°C)	液膜化合物 種類	電解質層 中の割合 (容積%)	種類	電解質層 中の割合 (容積%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	変換効率(%)	長期安定性
実施例1 7ナーベ ¹	30	40	12	0.8	18	200	TPAI I ₁ 0.06	0.46	A	100	-	-	0.70	1.45	0.75	7.7	6.4 9.9 90%
実施例2 7ナーベ ²	30	40	12	0.6	18	200	TPAI I ₁ 0.06	0.46	A	70	アセトニトリル エチルカーボネート	6 24	0.71	1.45	0.75	7.7	5.8 75% 85%
実施例3 7ナーベ ³	18	25	12	0.5	18	260	TPAI I ₁ 0.06	0.46	B	100	-	-	0.72	1.45	0.74	7.9	6.3 7.7 90%
実施例4 7ナーベ ⁴	10	25	12	0.5	18	260	TPAI I ₁ 0.06	0.46	C	100	-	-	0.69	1.48	0.73	7.0	4.9 6.1 87%
実施例5 ルチル ⁵ (無7ナーベ ⁵)	5	45	12	0.6	28	110	TPAI I ₁ 0.06	0.46	A	50	アセトニトリル エチルカーボネート	50	0.71	1.35	0.62	5.9	2.2 4.7 80%
実施例6 無定型	-	4	7	0.4	6	160	TPAI I ₂ 0.06	0.46	A	70	アセトニトリル エチルカーボネート	6 24	0.60	1.42	0.55	4.7 74% 85%	
比較例1 無定型	-	4	7	0.4	6	160	TPAI I ₂ 0.06	0.46	-	-	アセトニトリル エチルカーボネート	20 80	0.55	1.40	0.40	1.7 1.1 61% 72%	

吸収量のアーベーを含むルチル型酸化チタン

TPAI(テトラブチルアンモニウムアオイド)

1:ヨウ素

2:ジアミン

3:2-(4-フロロ-4-チオ-2-ヒドロ-2-ヒドロヘキサメチルクロハキサン

4:2-(4-アセチルオキシエニル)-6-デシルオキシエニル

5:2-(4-アセチルオキシエニル)-6-デシルオキシエニル

表1から明らかなように電解質中に液晶化合物が含まれていると、光電変換効率が高く、しかも長期安定性に優れた光電気セルが得られる。

製造実施例 1

a) スペーサ粒子の調製

①シリカ粒子

シリカ粒子(1)の調製

エタノール3685.5g、純水1365gおよび濃度28重量%のアンモニア水921.5gからなる混合溶液に、シリカ粒子（触媒化成工業（株）製：SW-5.0、平均粒子径 $5.0\mu\text{m}$ 、10%K値 4800Kgf/mm^2 ）249gを分散させた後、1重量%のNaOH水溶液161gを加え、超音波処理してシード粒子分散液を調製した。

このシード分散液をオートクレーブに入れ、120°Cに加熱したのち、この温度を保ちながら、まず珪酸ソーダ水溶液を陽イオン交換樹脂により脱アルカリして得られた珪酸液（ SiO_2 濃度5.0重量%）4gを添加した。ついでエタノール／水／アンモニアの混合液（重量比：1.0／0.3／0.1）131.5gおよびエチルシリケート（ SiO_2 として濃度28重量%）21gを同時に添加した。

最終的に添加するのが珪酸液となるようにしてこの操作を繰り返し、5時間で珪酸液を120.5g、エタノール／水／アンモニアの混合液3937.5gおよびエチルシリケート625gを添加した。

全量添加後、1重量%のNaOH水溶液117gを加え、さらに150°Cで1時間保持して、シリカ粒子分散液を調製した。ついで、この分散液

から粒子を分離し、洗浄した後、200°Cで乾燥してシリカ粒子(1)を調製した。

得られたシリカ粒子(1)の平均粒子径は $6.1\mu\text{m}$ であり、10%K値は 4500Kgf/mm^2 であった。

②ポリオルガノシロキサン粒子(2)の調製

シード粒子分散液の調製

内容積20リットルの容器に純水13,162gを入れ、攪拌しながら $0\pm 1^\circ\text{C}$ に液温を調節した。さらに、あらかじめ温度 5°C に調整したメチルトリメトキシシラン1,500gを静かに加え、メチルトリメトキシシランと純水が上下2層に分離した状態とした。その後、上層のメチルトリメトキシシランの温度が $1\pm 1^\circ\text{C}$ になるまで攪拌しながら冷却した。

別途、純水279.2gにイソブチルアルコール6.98gと濃度28重量%のアンモニア水2.70gを加え、これにアニオン系界面活性剤(オクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム)15.0gを加え、温度を $5\pm 1^\circ\text{C}$ に調整した界面活性剤混合溶液を調製した。

得られた界面活性剤混合溶液を、上下2層に分離した下層(水層)に、上層と下層とが完全に混合しない程度に攪拌しながら、60分かけて添加した。

引き続き2時間攪拌を行いシード粒子の分散液を調製した。このシード粒子分散液を一部採取して、シード粒子を分離し、洗浄し、ついで110°Cで2時間乾燥してシード粒子の粉末を得た。得られたシード粒子の走査型電子顕微鏡写真を撮影し、粒径分布および粒径変動係数CV値を測定した。

その結果、シード粒子の平均粒径は $5.2\text{ }\mu\text{m}$ であり、CV値は2.4%であった。

シード粒子の成長

液温を $0\pm1^\circ\text{C}$ に維持しながら、調製したシード粒子の分散液14,966gに、メチルトリメトキシシラン6,008g、および $5\pm3^\circ\text{C}$ に温度調整した純水233,528gとイソブチルアルコール589gと濃度28重量%のアンモニア水4.8gの混合液をそれぞれ24時間かけて添加して、ポリオルガノシロキサン微粒子分散液を調製した。

ポリオルガノシロキサン微粒子の加熱処理

調製した分散液からポリオルガノシロキサン微粒子を分離し、洗浄したのち、 110°C で2時間乾燥した。ついで、10%のアンモニアガスを含む窒素ガス雰囲気下、 440°C で3時間加熱処理してポリオルガノシロキサン微粒子を得た。

得られたポリオルガノシロキサン微粒子について、粒径分布、粒径変動係数CV値および10%K値を求めた。

結果を表1に示す。

③コアーケル構造粒子(3)の調製

球状コア粒子の活性化工程

シリカ粒子(触媒化成工業(株)製: SW-5.0、平均粒子径 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 、粒子径変動係数1.0%、10%K値 4800kgf/mm^2) 100gを用い、これを2000gの純水に分散させ、濃度1重量%のNaOH水溶液を用いて分散液のpHを10に調整した。その後、この分散液を 80°C に昇温し、60分間加熱攪拌を行った。次いで 30°C まで冷却したのち、イオン交換樹脂100gを加え、分散液を攪拌しながらアルカリを除去し、シリカ粒子

を分離して洗浄し、次いで110°Cで乾燥して活性化した球状コア粒子を得た。

疎水性核粒子の調製

得られた球状コア粒子50gをメチルアルコール333gに分散させ超音波を照射して球状コア粒子を単分散させ、分散液を攪拌しながら、これにヘキサメチルジシラザン25gとメチルアルコール25gの混合溶液を添加し、12時間攪拌した後、分離しアルコールにて洗浄し、次いで80°Cで2時間乾燥して疎水性核粒子を得た。

弾性被覆層（シェル）の形成

疎水性核粒子10gを濃度5重量%のn-ブタノール水溶液526gに分散させ、この分散液に界面活性剤としてオクチルナフタレンスルfony酸ナトリウム1.2gを加え、超音波を照射しながらメチルトリメトキシシラン60gを添加して、下層が疎水性核粒子の分散液層であり、上層がメチルトリメトキシシランの層である、2層に分離した分散液を調製した。次いで濃度0.28重量%のNH₃水溶液12.0gを疎水性核粒子の分散液層に、上層と下層が完全に混合しない程度に攪拌しながら2時間かけて添加した。NH₃水溶液の添加後メチルトリメトキシシランの上層がなくなるまでさらに約2時間攪拌を行いながらメチルトリメトキシシランの加水分解を行い、核粒子上にポリオルガノシリキサンによる弾性被覆層の形成を行った。反応終了後、残存したゲルを除去した後、80°Cで12時間静置した。得られた粒子を取り出しエタノールにて洗浄し、次いで80°Cで2時間乾燥した後、空气中で300°Cで3時間加熱処理をして弾性被覆層を形成したコア-シェル構造粒子(3)を得た。

得られた粒子の平均粒子径は $7.2\text{ }\mu\text{m}$ であり、粒子径変動係数は2.0%であった。

④樹脂被覆粒子 (4)

樹脂被覆粒子（触媒化成工業（株）製 AW-2-8：平均粒子径8.0 μm のシリカ粒子に、厚さ $0.15\text{ }\mu\text{m}$ のポリメチルメタクリレート(PMMA)樹脂を被覆した粒子）を使用した。なお、ポリメチルメタクリレートは120°C軟化樹脂である。

⑤樹脂粒子

500mlコルベンに、5%ポリビニルアルコール水溶液125mlを仕込み、ジビニルベンゼン31.3g、ジペンタエリスリトールヘキサクリート31.3g、およびベンゾイルパーオキサイド1.25gの溶解混合モノマーを加え、80°Cに昇温して10時間重合反応を行い、さらに95°Cで1時間重合反応を継続した。反応終了後、熱水で洗浄したのち、乾燥し分級した。

得られた樹脂粒子の平均粒子径は $11.1\text{ }\mu\text{m}$ であり10%K値は403Kgf/mm²であった。

⑥コア-シェル構造粒子(6)の調製

上記で得たコア-シェル構造粒子(3)10gを用い、これを200gの純水に分散させ、濃度1重量%のNaOH水溶液を用いて、分散液のp.Hを10に調製した。その後、この分散液を80°Cに昇温し、60分間加熱攪拌を行った。次いで、30°Cまで冷却してイオン交換樹脂10gを加え、分散液を攪拌しながらアルカリを充分に除去し、シリカ粒子を分離して洗浄し、次いで110°Cで乾燥して活性化した球状コア粒子を得た。

得られた球状コア粒子 10 g を、メチルアルコール 67 g に、超音波照射によって、単分散させ、球状コア粒子分散液を調製した。得られた球状コア粒子分散液を攪拌しながら、ヘキサメチルシラザン 5 g とメチルアルコール 5 g との混合溶液を添加し、12 時間攪拌した後、分離し、固体分をアルコールにて洗浄し、次いで 80 °C で 2 時間乾燥して疎水性核粒子（平均粒子径 7.2 μm）を得た。

得られた疎水性核粒子 10 g を、濃度 5 重量% の n-ブタノール水溶液 5000 g に分散させ、この分散液に界面活性剤としてオクチルナフタレンスルфон酸ナトリウム 1.2 g と、ヒドロキシセルロース（分子量 100000）50 g を加え、超音波を照射しながら、メチルトリメトキシシラン 5000 g を添加して、下層が疎水性核粒子の分散液層であり、上層がメチルトリメトキシシランの層である 2 層に分離した分散液を調製した。

次いで濃度 0.28 重量% の NH₃水溶液 120 g を疎水性核粒子の分散液層に、上層と下層とが完全に混合しない程度に攪拌しながら 5 時間かけて添加した。NH₃水溶液の添加後、メチルトリメトキシシランの上層がなくなるまでさらに約 2 時間攪拌を行いながらメチルトリメトキシシランの加水分解を行った。

反応終了後、残存したゲルを除去し、80 °C で 12 時間静置した。得られた粒子を取り出し、エタノールにて洗浄し、次いで 80 °C で 2 時間乾燥したのち、空気中 300 °C で 3 時間加熱処理をして弹性被覆層を有するコア-シェル構造粒子 (6) を得た。

b) 半導体膜用チタン粒子 (A) の調製

18.3 g の 4 塩化チタンを純水で希釈して、TiO₂換算で 1.0 重量% 含

有する水溶液を調製した。この水溶液を攪拌しながら、濃度15重量%のアンモニア水を添加し、pH9.5の白色スラリーを得た。

このスラリーを濾過洗浄し、 TiO_2 換算で、10.2重量%の水和酸化チタンゲルのケーキを得た。このケーキと濃度5%過酸化水素液400gとを混合し、ついで80°Cに加熱して溶解してペルオキソチタン酸の溶液を調製した。この溶液全量から90体積%を分取し（残りの10体積%は実施例にて使用）、これに濃アンモニア水を添加してpH9に調整し、オートクレーブに入れ、250°Cで5時間、飽和蒸気圧下で水熱処理を行ってチタニアコロイド粒子（A）を調製した。得られた粒子の結晶系は、X線回折により結晶性の高いアナターゼ型酸化チタンであった。また粒子の結晶子径は5.5nm、平均粒子径は15nmであった。

このような粒子の結晶子径および平均粒子径を表2に示す。

実施例7

金属酸化物半導体膜の形成

半導体膜用チタニアコロイド粒子（A）分散液を濃度10%まで濃縮し、前記調製したペルオキソチタン酸溶液の残り10容量%を混合し、この混合液中のチタンを TiO_2 換算し、 TiO_2 重量の30重量%となるようにヒドロキシプロピルセルロース（膜形成助）を添加して半導体膜形成用塗布液を調製した。この塗布液中の TiO_2 換算の重量比（酸化チタンバインダー成分/結晶性酸化チタン粒子）は0.11であった。

次いで、フッ素ドープした酸化スズが電極層として形成された透

明ガラス基板上に前記塗布液を塗布し、自然乾燥し、引き続き低圧水銀ランプを用いて 6000mJ/cm^2 の紫外線を照射してペルオキソ酸を分解させ、塗膜を硬化させた。塗膜を 300°C で 30 分間加熱してヒドロキシプロピルセルロースの分解およびアニーリングを行って金属酸化物半導体膜を形成した。

得られた金属酸化物半導体膜の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表 2 に示す。

光増感材の吸着

次に、光増感材としてシス- (SCN^-) -ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)で表されるルテニウム錯体の濃度 3×10^{-4} モル/リットルのエタノール溶液を調製した。この光増感材溶液を rpm 100 スピナーを用いて、金属酸化物半導体膜上へ塗布して乾燥した。この塗布および乾燥工程を 5 回行った。

金属酸化物半導体膜の光増感材の吸着量を表 1 に示す。

光電気セルの作成

アセトニトリルとエチレンカーボネートの容積比（アセトニトリル：エチレンカーボネート）が 1 : 4 となるように混合した溶媒にテトラプロピルアンモニウムアイオダイドを 0.46 モル/リットル、ヨウ素を 0.06 モル/リットルとなるように混合して電解液(a-1)を調製した。

つぎに、純水 350 c.c.、イソプロピルアルコール 120 c.c.、エチルアルコール 30 c.c. の混合溶媒中に、濃度が 1 重量% となるように製造実施例で製造したシリカ粒子(1)を添加し、攪拌しながら超音波を照射してシリカ粒子(1)が分散した散布液を調製した。この

散布液を、ノズルと前記で調製した電極の距離を70cmにし、圧力3Kg/cm²で噴霧し平均粒子散布密度が約130個/mm²となるように前記の電極上に形成された半導体膜上に散布して乾燥した。

このスペーサ粒子を散布した電極を一方の電極とし、他方の電極としてフッ素ドープした酸化スズを電極として形成し、その上に白金を担持した透明ガラス基板を対向して配置し、側面を樹脂にてシールし、電極間に上記の電解質溶液(a-1)を封入し、さらに電極間をリード線で接続して光電気セル(a)を作成した。

光電気セル(a)は、ソーラーシュミレーターを使用し、100W/m²の強度で、光を入射角90°(セル面に対して90°)で照射して、V_{oc}(開回路状態の電圧)、J_{sc}(回路を短絡したときに流れる電流の密度)、FF(曲線因子)および η (変換効率)を測定した。また、光電気セル(A)を乾燥機中、75°Cで500時間処理し、ソーラーシュミレーターで100W/m²の強度の光の入射角90°の条件で η (変換効率)を測定し長期安定性を評価した。

結果を表2に示す。

実施例8～12

シリカ粒子(1)の代わりに、製造実施例で作製したポリオルガノシリキサン粒子(2)、コアーセル構造粒子(3)、樹脂被覆シリカ粒子(4)、樹脂粒子(5)およびコア-セ構造粒子(6)をそれぞれ用いた以外は実施例7と同様にして光電気セル(b)～(f)を作製し、実施例1と同様の評価を行った。

結果を表 2 に示す。

実施例 1 3

金属酸化物半導体膜の形成

製造実施例で得られたチタニアコロイド粒子 (A) を濃度 10% まで濃縮し、前記ペルオキソチタン酸溶液を混合し、この混合液中のチタンを TiO_2 换算し、 TiO_2 重量の 30 重量% となるように膜形成助剤としてヒドロキシプロピルセルロースを添加して半導体膜形成用塗布液を調製した。

次に、フッ素ドープした酸化スズが電極層として形成された透明ポリイミドフィルム基板上に前記塗布液を塗布し、自然乾燥したのち、低圧水銀ランプを用いて 600.0 mJ/cm^2 の紫外線を照射してヒドロキシプロピルセルロースの分解およびアニーリングを行って金属酸化物半導体膜を形成した。

得られた金属酸化物半導体膜の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表 2 に示す。

光増感材の吸着

次に、実施例 7 と同様にして、光増感材溶液を rpm100 スピナーを用いて、金属酸化物半導体膜上へ塗布して乾燥した。この塗布および乾燥工程を 5 回繰り返した。

金属酸化物半導体膜の光増感材の吸着量を表 2 に示す。

光電気セルの作製

アセトニトリルとエチレンカーボネートと液晶化合物 (p-シアノフェニルペンチルピリミダイン) を容積比 (アセトニトリル : エチ

レンカーボネート:p-シアノフェニルペンチルピリミダイン)が1:4:5となるように混合した混合液にテトラプロピルアンモニウムアイオダイドを0.46モル/リットル、ヨウ素を0.06モル/リットルとなるように混合して電解質溶液(a-2)を調製した。

次に、純水350cc、イソプロピルアルコール120cc、エチルアルコール30ccの混合溶媒中に、濃度が1重量%となるようにシリカ粒子(触媒化成工業(株)製:SW-2.0、平均粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 、10%K値 4800Kgf/mm^2)を攪拌しながら、超音波を照射して分散させた散布液を調製し、この散布液をノズルと前記で調製した電極の距離を7.0cmにし、圧力 3kg/cm^2 で噴霧し、平均粒子散布密度が130個/ mm^2 となるように、上記半導体膜上に散布し、乾燥した。

このスペーサ粒子を散布した電極の一方とし、他方の電極としてフッ素ドープした酸化スズを電極として形成し、その上に白金を担持したPETフィルム基板を対向して配置し、側面を樹脂にてシールし、電極間に調製した電解質溶液(a-2)を封入し、さらに電極間をリード線で接続して光電気セル(G)を作製し、実施例7と同様の評価を行った。

結果を表2に示す。

なお、評価中に、光電気セルの中央部を加圧し、幅5cmに対して深さ5mmとなるまで湾曲させたが、性能に変化は認められなかった。

比較例2

実施例7において、シリカ粒子(1)を使用することなく電極間距離が $10\mu\text{m}$ の光電気セル(H)を作成し、実施例7と同様の評価を行っ

た。

結果を表 2 に示す。

比較例 3

比較例 2 と同様にして電極間距離が $100 \mu m$ の光電気セル(I)を作製し、実施例 7 と同様の評価を行った。

結果を表 2 に示す。

表2

	スペーサー粒子				半導体膜				電極層				光電気セル					
	平均粒 子径 (nm)	10%K 値	CV値	膜厚 (μ m)	細孔容 積 (ml/g)	平均 細孔径 (nm)	表面 粗さ (μ m)	Rs/D	光増感材 吸着量 (μ g/cm ²)	表面 粗さ (μ m)	Rs/D	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	変換効 率 η(1)	長期安定 性 η(2) (%)		
実施例7	シリカ	6.1	4800	1.7	9	0.6	10	0.4	0.066	200	0.25	0.041	6.1	0.71	1.47	0.72	7.7	7.2
実施例8	有機無機 複合粒子	13.1	450	1.9	9	0.6	10	0.4	0.031	200	0.25	0.019	13.1	0.69	1.4	0.7	6.8	9.4%
実施例9	ゴーペル構 造粒子	7.2	980	2	9	0.6	10	0.4	0.056	200	0.25	0.036	7.2	0.7	1.45	0.72	7.3	6.2
実施例10	樹脂被覆 シリカ粒子	8.3	550	3.5	9	0.6	10	0.4	0.048	200	0.25	0.03	8	0.7	1.44	0.71	7.2	9.1%
実施例11	樹脂	11.1	403	8.5	9	0.6	10	0.4	0.036	200	0.25	0.023	11.1	0.7	1.42	0.7	7	6.8
実施例12	有機無機 複合粒子	45	990	12	9	0.6	10	0.4	0.008	200	0.25	0.006	45	0.69	1.21	0.67	5.6	4.3
実施例13	シリカ	2	4800	1.5	7	0.6	10	0.35	0.175	210	0.2	0.1	2	0.49	1.03	0.72	3.6	86%
比較例2	使用せず	-	-	-	9	0.6	10	0.4	-	200	0.25	10	0.65	1.27	0.62	5.1	3.4	9.4%
比較例3	使用せず	-	-	-	9	0.6	10	0.4	-	200	0.25	100	0.65	1.07	0.55	3.8	2.7	7.1%

実施例 14

金属酸化物半導体膜の形成

製造実施例 1 と同様の方法で得られたコロイド状酸化チタン粒子(A)を濃度 10 %まで濃縮し、これに前記ペルオキソチタン酸溶液を、ペルオキソチタン酸とコロイド状酸化チタン粒子(A)を TiO_2 換算したときの重量比(ペルオキソチタン酸/酸化チタン粒子)が、0.1となるように混合し、ついでスペーサ粒子として製造実施例 1 で得たシリカ粒子(1)を、この混合液中のチタンを TiO_2 換算し、 TiO_2 重量の 0.05 重量%となるように混合し、ついで TiO_2 重量の 30 重量%となるように膜形成助剤としてヒドロキシプロピルセルロースを添加して半導体膜形成用塗布液を調製した。

次いで、フッ素ドープした酸化スズからなる電極層が表面に形成された透明ガラス基板上に前記塗布液を塗布し、自然乾燥し、引き続き低圧水銀ランプを用いて 6000 mJ/cm^2 の紫外線を照射して、ペルオキソチタン酸を分解させ、塗膜を硬化させた。次いで塗膜を 300°C で 30 分間加熱してヒドロキシプロピルセルロースの分解およびアニーリングを行って金属酸化物半導体膜を形成した。

得られた金属酸化物半導体膜の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表 1 に示す。

光増感材の吸着

次に、光増感材としてシス-(SCN⁻)-ビス(2,2'-ビペリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)で表されるルテニウム錯体の濃度 3×10^{-4} モル/リットルのエタノール溶液を調製した。

この光増感材溶液を、rpm100スピナーを用いて、金属酸化物半導体

膜（A）上へ塗布して乾燥した。この塗布および乾燥工程を5回行った。金属酸化物半導体膜への光増感材の吸着量を表1に示す。

光電気セルの作成

アセトニトリルとエチレンカーボネートの容積比（アセトニトリル：エチレンカーボネート）が1:4となるように混合した溶媒にてトラプロピルアンモニウムアイオダイドを0.46モル/リットル、ヨウ素を0.06モル/リットルとなるように混合して電解質溶液(a-3)を調製した。

前記の金属酸化物半導体膜が形成された電極を有する透明ガラス基板と、フッ素ドープした酸化スズからなる層を形成し、その上に白金を蒸着させた透明ガラス基板を対向して配置し、側面を樹脂にてシールし、電極間に上記の電解質溶液(a-3)を封入し、さらに電極間をリード線で接続して光電気セル（A）を作成した。

光電気セル（A）は、ソーラーシュミレーターで100W/m²の強度の光を入射角90°（セル面と90°）で照射して、V_{oc}（開回路状態の電圧）、J_{oc}（回路を短絡したときに流れる電流の密度）、FF（曲線因子）および η （変換効率）を測定した。また、光電気セル（A）を乾燥機中、75°Cで500時間処理し、ソーラーシュミレーターで100W/m²の強度の光を入射角90°の条件で η （変換効率）を測定し長期安定性を評価した。

結果を表3に示す。

実施例15～20

スペーサ粒子として、シリカ粒子（1）の代わりに、製造実施例

1で得たポリオルガノシロキサン粒子（2）、コアーセル構造粒子（3）、樹脂被覆シリカ粒子（4）、樹脂粒子（5）および弾性被覆層を形成した粒子（6）を各々用いた以外は実施例14と同様にして光電気セル（B）～（F）を作成し、実施例14と同様の評価を実施した。

結果を表3に示す。

実施例21

金属酸化物半導体膜の形成

製造実施例1と同じ方法で得られたコロイド状酸化チタン粒子（A）を濃度10%まで濃縮し、これに前記ペルオキソチタン酸溶液を、ペルオキソチタン酸とコロイド状酸化チタン粒子（A）をTiO₂換算したときの重量比（ペルオキソチタン酸/酸化チタン粒子）が0.1となるように混合して混合液を調製し、その混合液中のチタンをTiO₂換算し、TiO₂重量の0.2重量%となるように、スペーサ粒子としてシリカ粒子（触媒化成工業（株）製：SW-2.0、平均粒子径2.0μm、10%K値4800Kgf/mm²）を混合し、ついでTiO₂重量の30重量%となるように膜形成助剤としてヒドロキシプロピルセルロースを添加して半導体膜形成用塗布液を調製した。

次いで、フッ素ドープした酸化スズが電極層として形成された透明ポリイミドフィルム基板上に前記塗布液を塗布し、自然乾燥し、引き続き低圧水銀ランプを用いて6000mJ/cm²の紫外線を照射してペルオキソチタン酸を分解させ、塗膜を硬化させた。塗膜

を350°Cで30分間加熱してヒドロキシプロピルセルロースの分解およびアニーリングを行って金属酸化物半導体膜を形成した。

得られた金属酸化物半導体膜の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表3に示す。

光増感材の吸着

次に、実施例14と同様にして、光増感材溶液を、rpm100スピナーを用いて、金属酸化物半導体膜上へ塗布して乾燥した。この塗布および乾燥工程を5回行った。金属酸化物半導体膜への光増感材の吸着量を表3に示す。

光電気セルの作成

アセトニトリルとエチレンカーボネートと液晶としてp-シアノフェニルペンチルピリミダイン(p-cyanophenyl-penntylpyrimidine)とを、容積比(アセトニトリル:エチレンカーボネート:p-シアノフェニルペンチルピリミダイン)が1:4:5となるように混合した溶媒に、テトラプロピルアンモニウムアイオダイドを0.46モル/リットル、ヨウ素を0.06モル/リットルとなるように混合して電解質溶液(a-4)を調製した。

金属酸化物半導体膜を形成した電極を一方の電極とし、他方の電極としてフッ素ドープした酸化スズからなる層の上に白金を蒸着させたP E Tフィルム基板を対向して配置し、側面を樹脂にてシールし、電極間に上記の電解質溶液(a-4)を封入し、さらに電極間にリード線で接続して光電気セル(G)を作成し、実施例14と同様の評価を実施して結果を表に示した。さらに評価中に、光電気セルの中央部を加圧し、幅5cmに対して深さ5mmとなるまで湾曲させた

が性能に変化は認められなかった。

比較例 4

実施例 1 4において、シリカ粒子（1）を使用することなく電極間距離が約 $10 \mu m$ の光電気セル（H）を作成し、実施例 1 4 と同様の評価を実施した。

結果を表 3 に示す。

比較例 5

比較例 4 と同様にして電極間距離が約 $100 \mu m$ の光電気セル（I）を作成し、実施例 1 4 と同様の評価を実施した。

結果を表 3 に示す。

表3

	スペーサ粒子		半導体膜				電極間距離		光電気セル		
	平均粒径 μm	10%K % 値	CV値 % 値	膜厚 μm	細孔容積 ml/g	平均細孔径 mm	光増感材 吸着量 μg/cm ²	Voc V	J _{sc} mA/cm ²	FF	変換効率 η (%)
実施例14	シリカ粒子(1)	6.1	4800	1.7	5	0.6	10	200	1.1	0.71	0.75
実施例15	シリカガラス粒子(2)	13.1	450	1.9	10	0.6	10	200	3.1	0.69	1.49
実施例16	コア-シェル構造粒子(3)	7.2	980	2	5	0.6	10	200	2.2	0.70	0.75
実施例17	樹脂被覆シリカ粒子(4)	8.3	550	3.5	6	0.6	10	200	2	0.70	0.75
実施例18	樹脂粒子(5)	11.1	403	8.5	10	0.6	10	200	2	0.70	0.91
実施例19	弹性被覆層粒子(6)	45	990	12	10	0.6	10	200	1.1	0.70	1.10
実施例20	シリカ粒子(7)	2.0	4800	1.5	1.5	0.6	10	210	0.5	0.49	0.54
比較例4	スペーサなし	-	-	-	9	0.6	10	200	10	0.65	1.27
比較例5	スペーサなし	-	-	-	9	0.6	10	200	100	0.65	7.00
									0.55	0.55	3.8

製造実施例 2

以下のようにして表に示すコア粒子とシェル部とからなるコア-シェル構造を有する金属酸化物粒子 (I) ~ (V) 、およびコア-シェル構造を有していない金属酸化物粒子 (VI) 、 (VII) を調製した。

金属酸化物子 (I) の調製

塩化錫 57.7 g とフッ化第一スズ 14.0 g とをメタノール 100 g に溶解して溶液を調製した。調製した溶液を 4 時間かけて、 90 °C 、攪拌下の純水 1000 g に添加して加水分解を行い、生成した沈殿を濾別・洗浄し、乾燥空气中、 500 °C で 2 時間焼成してフッ素をドープした酸化錫の粉末を得た。この粉末 30 g を水酸化カリウム水溶液 (KOH として 3.0 g 含有) 70 g に加え、混合液を 30 °C に保持しながらサンドミルで、 3 時間粉碎してゾルを調製した。ついでこのゾルをイオン交換樹脂処理して脱アルカリし、超遠心分離器で粗粒子を沈降させて除去し、フッ素をドープした酸化錫のコア粒子分散液を得た。この分散液にエチルセルソルブを入れ、ロータリーエバポレーターにて溶媒置換し、フッ素をドープした酸化錫からなるコア粒子のエチルセルソルブ分散液を得た。このときの一部の粒子を乾燥し 500 °C で 2 時間焼成し、平均粒子径および導電性を測定した。結果を表 4 に示す。

つぎに、フッ素をドープした酸化錫のコア粒子分散液にエチルセルソルブを加えて濃度 5 重量 % のコア粒子分散液を調製した。

この分散液 100 g に、別途アセチルアセトン 1.2 g とイソプロポキシチタネット 3.5 g を反応させて得たアセチルアセトネット

アルコキシドチタンを添加し、温度 80℃で処理してコア粒子をチタンの加水分解物（水酸化チタン）で被覆し、これに濃度 3.6 重量% の過酸化水素水 10 g を添加してさらに加熱処理した。

これに、別途調製したペルオキソチタン酸の溶液を添加し、さらに第4級アンモニウムハイドロオキサイドを添加して pH 1.2 に調製し、ついでオートクレーブで 200℃ - 12 時間処理して金属酸化物粒子（I）を調製した。

得られた金属酸化物粒子（I）の平均粒子径を測定し、また金属酸化物粒子（I）の平均粒子径と、コア粒子平均粒子径との差の 1/2 をシェル部の膜厚とした。結果を表4に示す。

ペルオキソチタン酸の溶液の調製

4 塩化チタンを純水で希釈して、TiO₂換算で 1.0 重量% 含有する 4 塩化チタン水溶液を得た。この水溶液を攪拌しながら、濃度 1.5 重量% のアンモニア水を添加し、pH 9.5 の白色スラリーを得た。このスラリーを濾過洗浄し、TiO₂換算で、10.2 重量% の水和酸化チタンゲルのケーキを得た。このケーキ 190 g と濃度 5% 過酸化水素溶液 670 g を混合し、ついで 80℃ に加熱して溶解してペルオキソチタン酸の溶液を調製した。

金属酸化物子（II）の調製

硝酸インジウム 79.9 g を水 686 g に溶解して得られた溶液と、錫酸カリウム 12.7 g を濃度 1.0 重量% の水酸化カリウム溶液に溶解して得られた溶液とを調製し、これらの溶液を、50℃ に保持された 1000 g の純水に 2 時間かけて添加した。この間、系内の pH を 1.1 に保持した。得られた Sn ドープ酸化インジウム水

和物分散液からSnドープ酸化インジウム水和物を濾別・洗浄した後、乾燥し、ついで空気中で350℃の温度で3時間焼成し、さらに空気中で600℃の温度で2時間焼成することによりSnドープ酸化インジウム粒子を得た。これを濃度が30重量%となるように純水に分散させ、さらに硝酸水溶液でpHを3.5に調製した後、この混合液を30℃に保持しながらサンドミルで、3時間粉碎してゾルを調製した。つぎに、このゾルをイオン交換樹脂で処理して硝酸イオンを除去し、超遠心分離器で粗粒子を沈降させて除去し、スズをドープした酸化インジウムのコア粒子分散液を得た。この分散液にエチルセルソルブを入れ、ロータリーエバポレーターにて溶媒置換し、スズをドープした酸化インジウムのコア粒子からなるエチルセルソルブ分散液を得た。このときの一部の粒子を乾燥し500℃で2時間焼成し、平均粒子径および導電性を測定した。結果を表4に示す。

つぎに、スズをドープした酸化インジウムのコア粒子分散液にエチルセルソルブを加えて濃度5重量%のコア粒子分散液を調製した。

この分散液300gに、別途アセチルアセトン1.2gとイソプロポキシチタネット3.5gを反応させて得たアセチルアセトネットアルコキシドチタンを添加し、温度80℃で処理してコア粒子をチタンの加水分解物(水酸化チタン)で被覆し、これに濃度36重量%の過酸化水素水10gを添加してさらに加熱処理した。

これに、別途調製したペルオキソチタン酸の溶液を添加し、さらに第4級アンモニウムハイドロオキサイドを添加してpH12に調製し、ついでオートクレーブで200℃-12時間処理して金属酸化物粒子(II)を調製した。

得られた金属酸化物粒子 (II) の平均粒子径および膜厚を求めた。

結果を表 4 に示す。

金属酸化物子 (III) の調製

金属酸化物粒子 (II) と同様にして、スズをドープした酸化インジウムのコア粒子分散液にエチルセルソルブを加えて濃度 5 重量% のコア粒子分散液を調製した。

この分散液 100 g に、別途アセチルアセトン 1.2 g とイソプロポキシチタネット 3.5 g を反応させて得たアセチルアセトネットアルコキシドチタンを添加し、温度 80 °C で処理してコア粒子をチタンの加水分解物 (水酸化チタン) で被覆し、これに濃度 36 重量% の過酸化水素水 10 g を添加してさらに加熱処理した。

これに、別途調製したペルオキソチタン酸の溶液を添加し、さらに第 4 級アンモニウムハイドロオキサイドを添加して pH 12 に調製し、ついでオートクレーブで 200 °C - 12 時間処理して金属酸化物粒子 (III) を調製した。

得られた金属酸化物粒子 (III) の平均粒子径および膜厚を求めた。

結果を表 4 に示す。

金属酸化物子 (IV) の調製

金属酸化物粒子 (II) と同様にして、スズをドープした酸化インジウムのコア粒子分散液にエチルセルソルブを加えて濃度 5 重量% のコア粒子分散液を調製した。

この分散液 50 g に、別途アセチルアセトン 0.6 g とイソプロポキシチタネット 1.75 g を反応させて得たアセチルアセトネットアルコキシドチタンを添加し、温度 80 °C で処理してコア粒子をチ

タンの加水分解物（水酸化チタン）で被覆し、これに濃度 3.6 重量% の過酸化水素水 5 g を添加してさらに加熱処理した。

これに、別途調製したペルオキソチタン酸の溶液を添加し、さらに第4級アンモニウムハイドロオキサイドを添加して pH 1.2 に調製し、ついでオートクレーブで 200°C - 12 時間処理して金属酸化物粒子 (IV) を調製した。

得られた金属酸化物粒子 (IV) の平均粒子径および膜厚を求めた。結果を表 4 に示す。

金属酸化物子 (V) の調製

塩化亜鉛 13.6 g と塩化アルミニウム 10 g 純水 1000 g に溶解した。この溶液を、50°C に保持された 3000 g の純水に 2 時間かけて添加した。この間、系内の pH を 9.0 に保持した。得られた Al ドープ酸化亜鉛水和物分散液から Al ドープ酸化亜鉛水和物を濾別・洗浄した後、乾燥し、ついで空気中で 350°C の温度で 3 時間焼成し、さらに空気中で 700°C の温度で 2 時間焼成することにより Al ドープ酸化亜鉛粒子を得た。これを濃度が 3.0 重量% となるようにジアセトンアルコールに分散させ、この分散液を 30°C に保持しながらサンドミルで、3 時間粉碎してゾルを調製した。つぎに、このゾルを超遠心分離器で粗粒子を沈降させて除去し、Al をドープした酸化亜鉛のコア粒子分散液を得た。このときの一部の粒子を乾燥し 500°C で 2 時間焼成し、平均粒子径および導電性を測定した。結果を表 4 に示す。

つぎに、Al ドープ酸化亜鉛粒子分散液にジアセトンアルコールを加えて濃度 5 重量% のコア粒子分散液を調製した。

この分散液 100 g に、別途アセチルアセトン 1.2 g とイソプロポキシチタネット 3.5 g を反応させて得たアセチルアセトネットアルコキシドチタンを添加し、温度 80 °C で処理してコア粒子をチタンの加水分解物（水酸化チタン）で被覆し、これに濃度 3.6 重量% の過酸化水素水 10 g を添加してさらに加熱処理した。

これに、別途調製したペルオキソチタン酸の溶液を添加し、さらに第 4 級アンモニウムハイドロオキサイドを添加して pH 1.2 に調製し、ついでオートクレーブで 200 °C - 12 時間処理して金属酸化物粒子（V）を調製した。

得られた金属酸化物粒子（V）の平均粒子径および膜厚を求めた。
結果を表 4 に示す。

金属酸化物子（VI）の調製

18.3 g の 4 塩化チタンを純水で希釈して、TiO₂換算で 1.0 重量% 含有する水溶液を得た。この水溶液を攪拌しながら、濃度 1.5 重量% のアンモニア水を添加し、pH 9.5 の白色スラリーを得た。このスラリーを濾過洗浄し、TiO₂換算で、10.2 重量% の水和酸化チタンゲルのケーキを得た。このケーキと濃度 5% 過酸化水素液 400 g を混合し、ついで 80 °C に加熱して溶解してペルオキソチタン酸の溶液を調製した。

これに濃アンモニア水を添加して pH 10 に調整し、オートクレーブに入れ、250 °C で 8 時間、飽和蒸気圧下で水熱処理を行ってチタニアコロイド粒子（VI）を調製した。得られた粒子は X 線回折により結晶性の高いアナターゼ型酸化チタンであり、平均粒子径は 40 nm であった。

金属酸化物子 (VII) の調製

コア粒子分散液として、シリカゾル（触媒化成工業（株）製：カタロイドS I - 3 0 P、平均粒子径 3 0 n m、濃度 3 0 重量% の水ゾル）を用い、このゾルにエチルセルソルブを入れ、ロータリーエバポレーターにて溶媒置換し、シリカコア粒子のエチルセルソルブ分散液を得た。

つぎに、このシリカコア粒子分散液にエチルセルソルブを加えて濃度 5 重量% のコア粒子分散液を調製した。

この分散液 1 0 0 g に、別途アセチルアセトン 1 . 2 g とイソプロポキシチタネット 3 . 5 g を反応させて得たアセチルアセトネットアルコキシドチタンを添加し、温度 8 0 °C で処理してコア粒子をチタンの加水分解物（水酸化チタン）で被覆し、これに濃度 3 6 重量% の過酸化水素水 1 0 g を添加してさらに加熱処理した。

これに、別途調製したペルオキソチタン酸の溶液を添加し、さらに第 4 級アンモニウムハイドロオキサイドを添加して pH 1 2 に調製し、ついでオートクレーブで 2 0 0 °C - 1 2 時間処理して金属酸化物粒子 (VII) を調製した。

得られた金属酸化物粒子 (VII) の平均粒子径および膜厚を求めた。結果を表 4 に示す。

実施例 2 1

金属酸化物半導体膜の形成

製造実施例 2 で得られた金属酸化物粒子 (I) を濃度 1 0 % まで濃縮し、前記ペルオキソチタン酸溶液を、ペルオキソチタン酸溶液と

金属酸化物粒子の酸化物換算の重量比（ペルオキソチタン酸／金属酸化物粒子）が0.1となるように混合し、この混合液中の全酸化物重量の3.0重量%となるように膜形成助剤としてヒドロキシプロピルセルロースを添加して半導体膜形成用塗布液を調製した。

ついで、フッ素ドープした酸化スズが電極層として形成された透明ガラス基板上に前記塗布液を塗布し、自然乾燥し、引き続き低圧水銀ランプを用いて 6000 mJ/cm^2 の紫外線を照射してペルオキソ酸を分解させ、塗膜を硬化させた。塗膜を 300°C で30分間加熱してヒドロキシプロピルセルロースの分解およびアニーリングを行って金属酸化物半導体膜を形成した。

得られた金属酸化物半導体膜の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表4に示す。

光増感材の吸着

つぎに、光増感材としてシス-(SCN)-ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)で表されるルテニウム錯体の濃度 3×10^{-4} モル/リットルのエタノール溶液を調製した。この光増感材溶液を、rpm100スピナーを用いて、金属酸化物半導体膜上へ塗布して乾燥した。この塗布および乾燥工程を5回行った。得られた金属酸化物半導体膜における光増感材の吸着量を表4に示す。

光電気セルの作成

アセトニトリルとエチレンカーボネートの容積比（アセトニトリル：エチレンカーボネート）が1:4となるように混合した溶媒にテトラプロピルアンモニウムアイオダイドを0.46モル/リット

ル、ヨウ素を0.06モル／リットルとなるように混合して電解質溶液を調製した。

前記で調製した電極を一方の電極とし、他方の電極としてフッ素ドープした酸化スズを電極として形成し、その上に白金を担持した透明ガラス基板を対向して配置し、側面を樹脂にてシールし、電極間に上記の電解質溶液を封入し、さらに電極間をリード線で接続して光電気セル（I）を作成した。

光電気セル（I）は、ソーラーシュミレーターで $100\text{W}/\text{m}^2$ の強度の光の入射角 90° （セル面と 90° ）で照射して、 V_{oc} （開回路状態の電圧）、 J_{oc} （回路を短絡したときに流れる電流の密度）、 FF （曲線因子）および η （変換効率）を測定した。

結果を表4に示す。

実施例22～25

実施例21において、金属酸化物粒子（I）の代わりに、製造実施例2に記載した金属酸化物粒子（II）～（V）を各々用いた以外は実施例21と同様にして光電気セルを作成し、実施例21と同様の評価を行った。

結果を表4に示す。

比較例6および7

実施例21において金属酸化物粒子（I）の代わりに、参考例に記載した金属酸化物粒子（VI）および（VII）を各々用いた以外は実施例21と同様にして光電気セル（VI）および（VII）を作成し、実

施例21と同様の評価を行った。

結果を表4に示す。

表4

No	金属酸化物粒子				半導体膜				光電気セル						
	平均粒径 (nm)	金属酸化物 コア粒子 F1'-J'	平均粒径 (nm)	体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	金属酸化物 シェル部 膜厚 (nm)	膜厚 (μm)	細孔容積 (ml/g)	細孔径 (nm)	光触媒 吸着量 ($\mu \text{g}/\text{cm}^2$)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)		
実施例21	I	20	SnO ₂	10	0.1	アナタス	5	7	0.4	25	180	0.80	1.25	0.79	7.9
実施例22	II	30	Sn ^{1'-J'} In ₂ O ₃	20	0.01	アナタス	5	15	0.5	60	210	0.75	1.35	0.79	8.0
実施例23	III	40	Sn ^{1'-J'} In ₂ O ₃	20	0.01	ブルカイト	10	15	0.6	66	200	0.75	1.37	0.80	8.2
実施例24	IV	50	Sn ^{1'-J'} In ₂ O ₃	20	0.01	ルチル	15	20	0.6	85	190	0.76	1.37	0.75	7.7
実施例25	V	40	Al ^{1'-J'} ZnO	30	30	アナタス	5	20	0.6	65	170	0.72	1.43	0.74	7.8
比較例6	VI	40	TiO ₂ (アナタス)	40	10^{14} 以上*	シェル部形成せず	12	0.6	18	200	0.71	1.47	0.72	7.5	
比較例7	VII	40	SiO ₂	30	10^{14} 以上*	アナタス	5	15	0.4	20	180	0.70	0.45	0.65	2.0

*すなわち绝缘性である

請求の範囲

1. 表面に電極層(1)を有し、かつ該電極層(1)表面に光増感材を吸着した半導体膜(2)が形成されてなる基板と、

表面に電極層(3)を有する基板とが、

前記電極層(1)および電極層(3)が電解質層(4)を介して配置され
てなる光電気セルにおいて、

前記電解質層(4)が電解質と液晶とからなり、

少なくとも一方の基板および電極層が透明性を有していることを特
徴とする光電気セル。

2. 半導体膜(2)と電極層(3)との間にスペーサ粒子が介在してなる
ことを特徴とする請求項1に記載の光電気セル。

3. 半導体膜(2)にスペーサ粒子が埋設され、かつ該スペーサ粒子の
少なくとも一部が電極層(3)と接触しうるよう半導体膜(2)より露
出されてなることを特徴とする請求項1に記載の光電気セル

4. 表面に電極層(1)を有し、かつ該電極層(1)表面に光増感材を吸
着した半導体膜(2)が形成されてなる基板と、

表面に電極層(3)を有する基板とが、

前記電極層(1)および電極層(3)が対向するよう配置してなり、
半導体膜(2)と電極層(3)との間に電解質が封入してなる光電気セル
であつて、

半導体膜(2)と電極層(3)との間にスペーサ粒子が介在し、少なくとも一方の基板および電極層が透明性を有していることを特徴とする光電気セル。

5. スペーサ粒子と接する半導体膜(2)表面の粗さ(R_s)および電極層(3)の接触面の表面荒さ(R_e)がいずれも $5 \mu m$ 以下であり、

表面荒さ R_s とスペーサ粒子の平均粒子径 D の比 R_s/D 、および表面荒さ R_e とスペーサ粒子の平均粒子径 D の比 R_e/D が、いずれも 0.2 以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の光電気セル。

6. 表面に電極層(1)を有し、かつ該電極層(1)表面に光増感材を吸着した半導体膜(2)が形成されてなる基板と、

表面に電極層(3)を有する基板とが、

前記電極層(1)および電極層(3)が対向するように配置されてなり、

半導体膜(2)と電極層(3)との間に電解質が封入されてなる光電気セルにおいて、

半導体膜(2)にスペーサ粒子が埋設され、かつ該スペーサ粒子の少なくとも一部が電極層(3)と接触しうるよう半導体膜(2)より露出されてなることを特徴とする光電気セル。

7. 前記スペーサ粒子は、平均粒子径(D)が $1 \sim 100 \mu m$ の範囲にある球状粒子であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の光電気セル。

8. 前記半導体膜(2)が金属酸化物半導体膜であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の光電気セル。

9. 表面に電極層(1)を有し、かつ該電極層(1)表面に光増感材を吸着した金属酸化物半導体膜(2)が形成されてなる基板と、

表面に電極層(3)を有する基板とが、

前記金属酸化物半導体膜(2)および電極層(3)が対向するように配置してなり、

金属酸化物半導体膜(2)と電極層(3)との間に電解質層を設けてなる光電気セルにおいて、

(i) 金属酸化物半導体膜(2)が、平均粒子径が5～600nmの範囲にある金属酸化物粒子を含み、かつ

(ii) 該金属酸化物粒子が、コア粒子と、該コア粒子の表面に形成されたシェル部とからなるコア-シェル構造を有し、

(iii) コア粒子の平均粒子径が2～500nmの範囲にあり、シェル部の厚みが1～150nmの範囲にあり、

(iv) コア粒子を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値(E_c)と、シェル部を構成する金属酸化物の体積固有抵抗値(E_s)とが、

$$E_c < E_s$$

で示す関係を満たすことを特徴とする光電気セル。

10. 前記金属酸化物粒子のシェル部が結晶性酸化チタンから構成されることを特徴とする請求項9に記載の光電気セル。

- 1 1. 前記結晶性酸化チタンが、ペルオキソチタン酸を加熱・熟成して得られるものであることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の光電気セル。
- 1 2. 前記金属酸化物半導体膜が、金属酸化物粒子とともに、酸化チタンバインダーからなることを特徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載の光電気セル。
- 1 3. 半導体膜形成成分とスペーサ粒子とが分散媒に分散されてなることを特徴とする光電気セルの半導体膜形成用塗布液。
- 1 4. バインダー成分としてペルオキソチタン酸を含むことを特徴とする請求項 1 3 に記載の光電気セルの半導体膜形成用塗布液。
- 1 5. 前記スペーサ粒子の平均粒子径が $1 \sim 100 \mu m$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 3 または 1 4 に記載の光電気セルの半導体膜形成用塗布液。
- 1 6. スペーサ粒子が疎水性の表面を有する粒子であり、かつ分散媒が水と相溶性の溶媒であることを特徴とする請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれかに記載の光電気セルの半導体膜形成用塗布液。
- 1 7. 前記半導体膜形成成分が結晶性酸化チタン粒子であることを特徴とする請求項 1 3 ~ 1 6 のいずれかに記載の光電気セルの半導

体膜形成用塗布液。

1/4

図 1

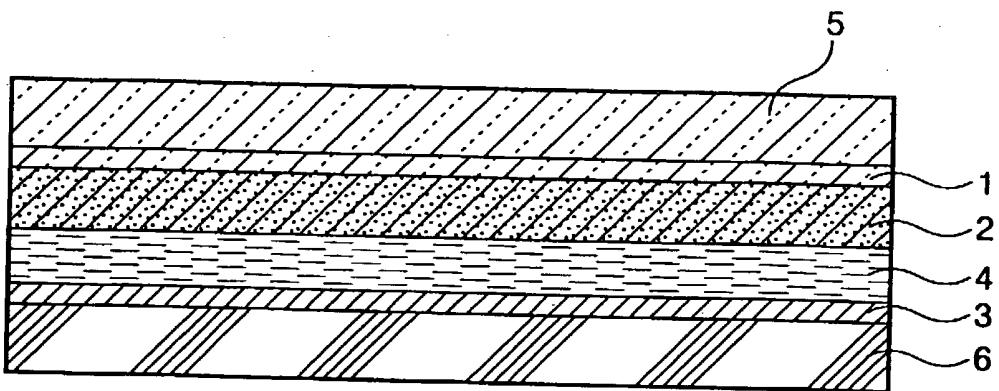


図 2

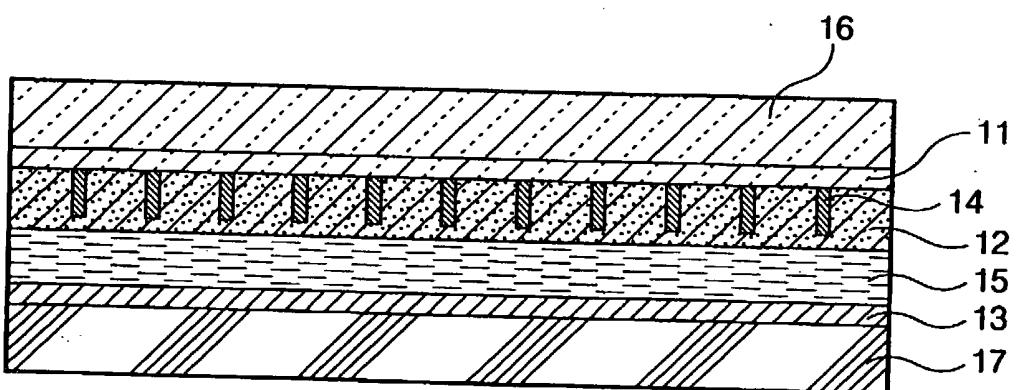
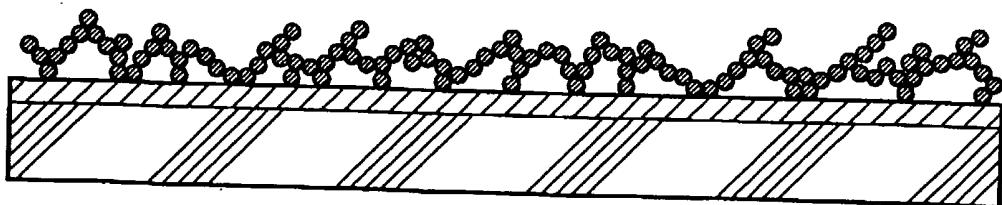


図 3



2/4

図 4

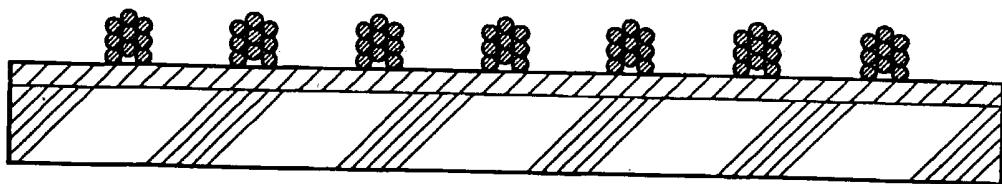


図 5

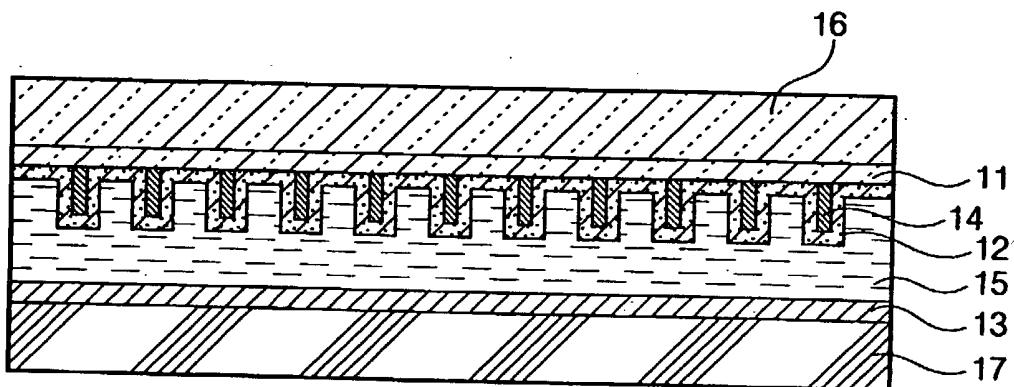
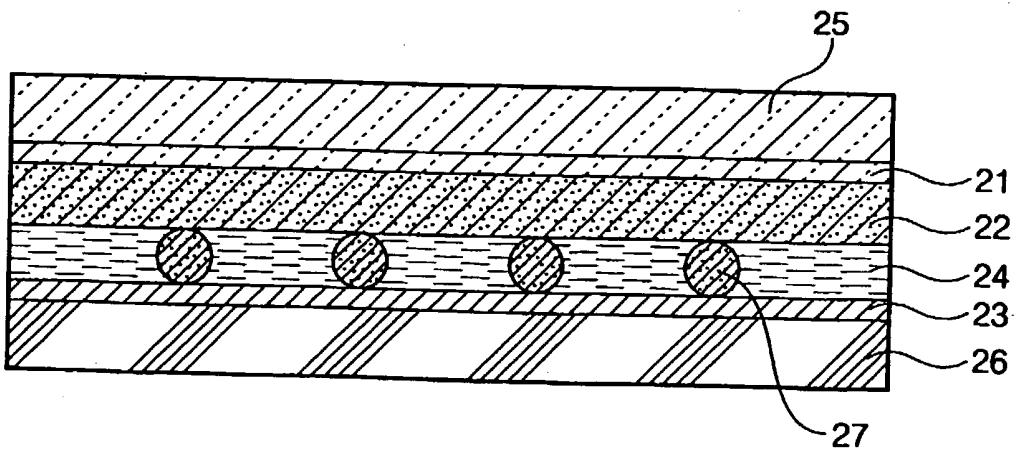


図 6



3/4

図 7

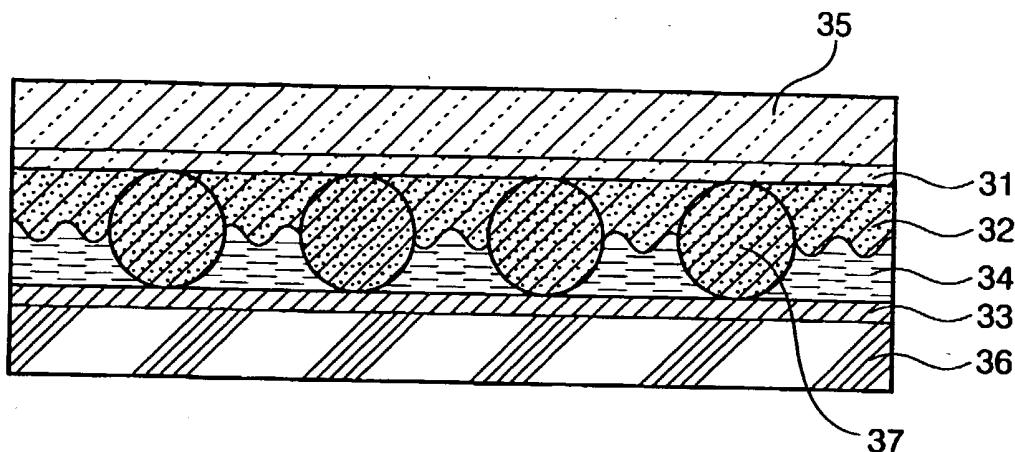


図 8

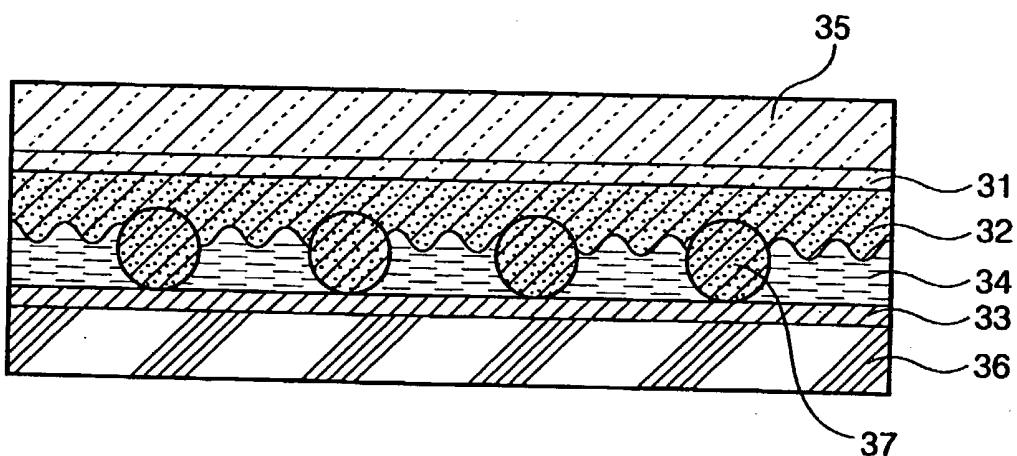
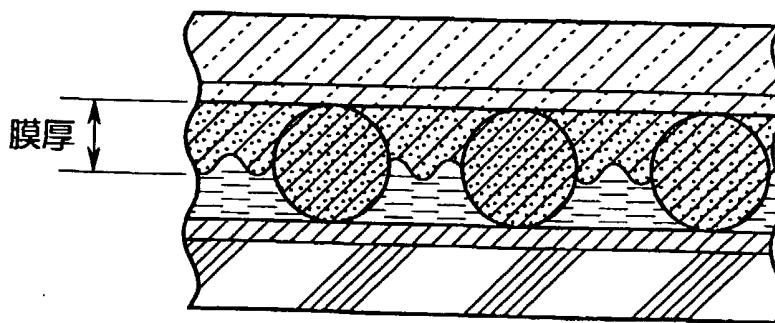


図 9



4/4

図 10

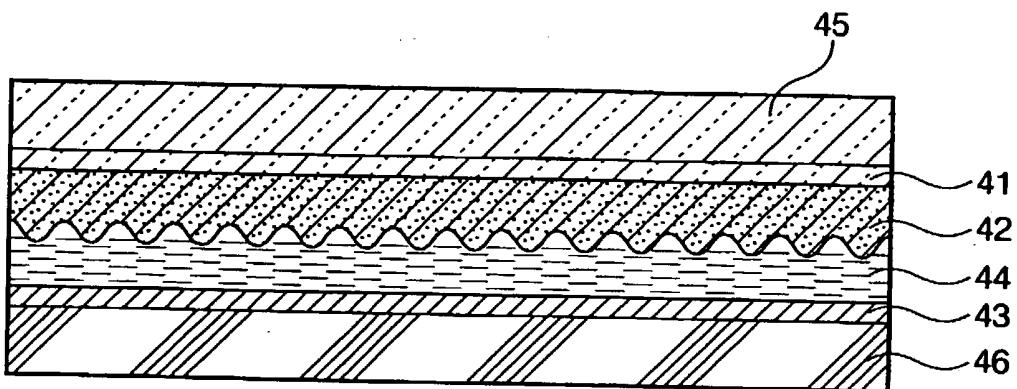
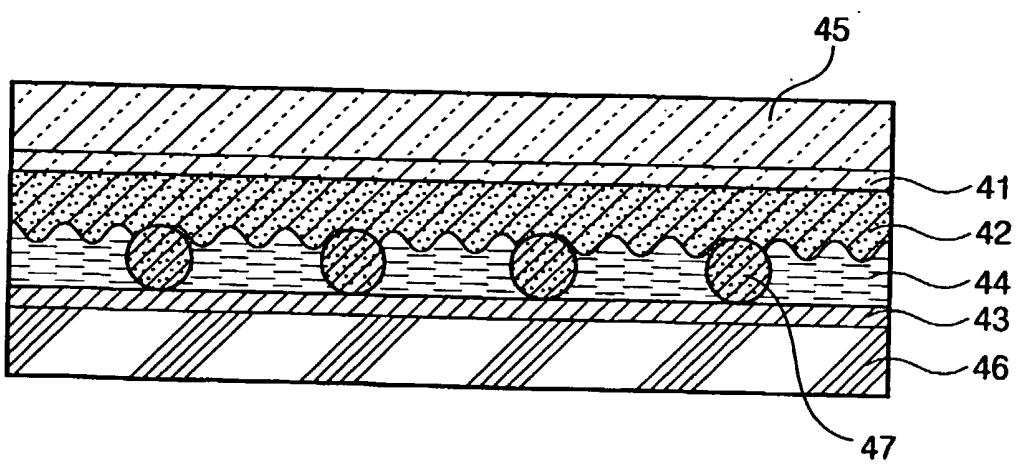


図 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (PHOTOELECTRIC CELL, ELECTROLYTE, LIQUID CRYSTAL, SPACER,
H01M6/36, 14/00, H01L31/04, H01G9/20-9/22) (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP, 11-260428, A (Toshiba Corporation), 24 September, 1999 (24.09.99), Claims 1 to 3; Par. No. [0018]; Fig. 2 (Family: none)	1
X Y	EP, 718858, A2 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 26 June, 1996 (26.06.96) & JP, 8-236166, (BASF AG), 13 September, 1996 (13.09.96), Par. Nos. [0032], [0036] to [0043]	1 2, 3
Y	JP, 6-318766, A (Toshiba Corporation), 15 November, 1994 (15.11.94), examples 11, 13; Figs. 9, 13 (Family: none)	2-8
Y A	US, 4927721, A (Michael Gratzel), 22 May, 1990 (22.05.90) & JP, 1-220380, A & EP, 333641, A1 & DE, 58909466, C	1-12 13-17
Y A	EP, 692800, A (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD), 17 January, 1996 (17.01.96), Column 2, line 41 to Column 3, line 48; Example 1 & JP, 8-81222, A	9-12 13-17

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 September, 2000 (22.09.00)	Date of mailing of the international search report 03 October, 2000 (03.10.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04334

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-67515, A (Saga Pref. Gov.), 10 March, 1998 (10.03.98), Claim 2 (Family: none)	11
Y	US, 5362514, A (Josef Platz, et al.), 08 November, 1994 (08.11.94), Claims 1 to 3, 7 & JP, 6-188446, A	12
A	US, 3989542, A (William Donald Kennedy Clark), 02 November, 1976 (02.11.76), Column 2, line 51 to Column 3, line 6; Figs. 1, 2 & GB, 1484645, A & IT, 1037279, B	2-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M14/00, H01L31/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M14/00, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2000
 日本国登録実用新案公報 1994-2000
 日本国実用新案登録公報 1996-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (光電池、電解質、液晶、スペーサ、H01M6/36, 14/00, H01L31/04, H01G9/20-9/22)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	J P, 11-260428, A (株式会社東芝), 24. 9月. 1 999 (24. 09. 99), 請求項1-3, 【0018】 , 第2 図 (ファミリーなし)	1
X Y	E P, 718858, A2 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 26. 6月. 1996 (26. 06. 96) & J P, 8-236166, A (ヒューゴー・エフ・アクチングゼルシャフト), 13. 9月. 1996 (13. 09. 96), 【0032】 , 【0 036】-【0043】	1 2, 3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 09. 00

国際調査報告の発送日

03.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

酒井美知子



4 X 7141

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 6-318766, A (株式会社東芝), 15. 11月. 1994 (15. 11. 94), 実施例11, 実施例13、図9、13 (ファミリーなし)	2-8
Y A	US, 4927721, A (Michael Gratzel), 22. 5月. 1990 (22. 05. 90) & JP, 1-220380, A & EP, 333641, A1 & DE, 58909466, C	1-12 13-17
Y A	E P, 692800, A (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD), 17. 1月. 1996 (17. 01. 96), 第2欄第41行-第3欄第48行, Example 1 & JP, 8-81222, A	9-12 13-17
Y	JP, 10-67515, A (佐賀県) 10. 3月. 1998 (10. 03. 98), 請求項2 (ファミリーなし)	11
Y	US, 5362514, A (Josef Flatz, 外2名), 8. 11月. 1994 (08. 11. 94), 請求項1-3, 7 & JP, 6-188446, A	12
A	US, 3989542, A (William Donald Kennedy Clark), 2. 11月. 1976 (02. 11. 76), 第2欄第51行-第 3欄第6行、第1, 2図 & GB, 1484645, A&IT, 1037279, B	2-7